

[bar code]

(19)



European Patent Office

(11) Publication No.: **0 412 358 A1**

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application No.: **90114303.2**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07D 249/14**, C07D 401/06,  
C07D 405/06, C07D 409/06,  
C07D 413/06, C07D 417/06,  
A01N 43/653

(22) Filed: **07/26/1990**

(30) Priority: **08/08/1989 DE 3926119**

(43) Publication Date of Application:  
**02/13/91 Patentblatt 91/07**

(84) Designated Contracting States:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**

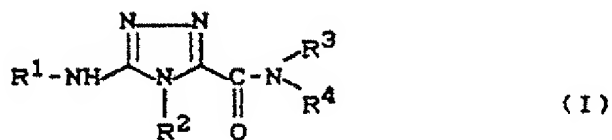
(71) Applicant: **BAYER AG**

**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

(72) Inventor: **Findelsen, Kurt, Dr.**  
**Dünfelder Strasse 28**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Inventor: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**  
**Grünstrasse 9a**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Inventor: **Lürssen, Klaus, Dr.**  
**August-Kierspel-Strasse 145**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**  
Inventor: **Schmidt, Robert R., Dr.**  
**Im Waldwinkel 110**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**

(54) **3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives.**

(57) Novel 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of the general formula (I),



several methods for their preparation, and their use as herbicides.

## 3-AMINO-5-AMINOCARBONYL-1,2,4-TRIAZOLE DERIVATIVES

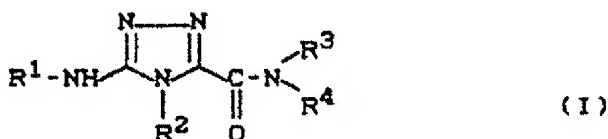
The invention relates to novel 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives, several methods for their preparation, and their use as herbicides.

It is known that certain nitrogen heterocycles (cf., for example, K. H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" [Plant Protection and Pest Control] p. 170, Thieme Verlag Stuttgart, 1977) have herbicidal properties.

In addition, certain substituted triazoles are the subject matter of one of our own antecedent but not previously published patent applications (cf. DE-P 38 09 053 of March 18, 1988).

However, the herbicidal activity of known compounds is not entirely satisfactory in all application areas.

Novel 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of the general formula (I) have now been found,



in which

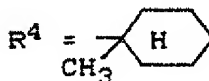
R<sup>1</sup> represents in each case straight-chain or branched alkyl having 1 to 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl or halogenoalkynyl having in each case 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15, or 13 respectively, identical or different halogen atoms, alkoxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties, or represents cycloalkyl having 3 to 7 carbon atoms, or represents cycloalkylalkyl having 3 to 7 carbon atoms in the cycloalkyl moiety and 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, or represents aralkyl which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, aryl having 6 to 10 carbon atoms or heteroaryl having 2 to 9 carbon atoms and 1 to 3 hetero atoms, in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms,

R<sup>2</sup> represents in each case straight-chain or branched alkyl having 1 to 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15 identical or different halogen atoms, halogenoalkynyl having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 13 identical or different halogen atoms, alkoxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms in each of the individual alkyl moieties, or represents cycloalkylalkyl or cycloalkyl, in each case having 3 to 7 carbon atoms in the cycloalkyl moiety and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, or represents aralkyl or aryl, each of which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, and

R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently of one another in each case represent hydrogen, or in each case represent straight-chain or branched alkyl having 1 to 18 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl or halogenoalkynyl, in each case having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15, or 13 respectively, identical or different halogen atoms, cyanoalkyl having 1 to 8 carbon atoms, hydroxyalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 6 hydroxy groups, alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxycarbonylalkyl or alkoxycarbonylalkenyl, in each case having up to 6 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, in each case having 1 to 6 carbon atoms in

the individual alkyl moieties, or cycloalkyl, cycloalkylalkyl, cycloalkenyl or cycloalkenylalkyl, in each case having 3 to 8 carbon atoms in the cycloalkyl moiety or cycloalkenyl moiety, and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano and in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, or in each case double-linked alkanediyl or alkenediyl, in each case having up to 4 carbon atoms; in addition,  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent heterocyclylalkyl which has 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and 1 to 9 carbon atoms as well as 1 to 3 hetero atoms - in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur - in the heterocyclyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted in the heterocyclyl moiety by identical or different substituents, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano, nitro, and in each case, straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio or alkoxy carbonyl, in each case having 1 to 5 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, and in addition  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent aralkyl, aroyl or aryl, each of which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and optionally 1 to 8 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro, hydroxy, in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, halogenoalkylsulfinyl, halogenoalkylsulfonyl, alkanoyl or alkoxy carbonyl, in each case having 1 to 6 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms or phenoxy, and whereby suitable alkyl substituents are: halogen or cyano, or  $R^3$  and  $R^4$  together with the nitrogen atom to which they are bonded represent a five- to ten-membered heterocycle which can optionally contain 1 or 2 further hetero atoms, in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur, and which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby suitable substituents are: halogen, and in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms as well as 1 to 2 oxo or thiono groups, whereby the compounds specially listed in the antecedent but not previously published patent application DE-P 38 09 053, in which

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{cyclohexyl}$ ;
  2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
  3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = 1\text{-phenylethyl}$ ;
  4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
  5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
  6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -CH(CH_3)-CH = N-OCH_3$
- and
7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



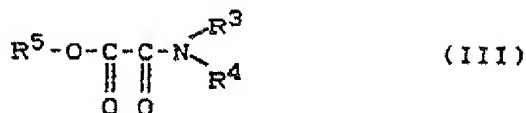
are excepted.

It has also been found that the novel compounds of the general formula (I) are obtained when (a) amino guanidines of the general formula (II)



in which

$R^1$  and  $R^2$  have the above-mentioned meaning, and/or tautomers of the compounds of formula (II) and/or acid adducts of compounds of formula (II) or of tautomers thereof, are reacted with oxalic acid ester amides of the general formula (III)

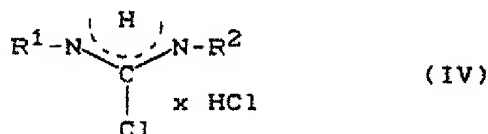


in which

$\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  have the above-mentioned meanings and

$\text{R}^5$  represents alkyl,

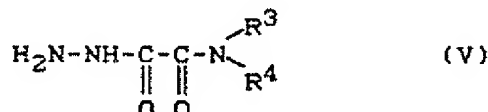
optionally in the presence of a diluent and optionally in the presence of a reaction auxiliary, or when  
(b) chloroformamidine hydrochlorides of the general formula (IV)



in which

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  have the above-mentioned meanings,

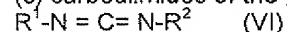
are reacted with oxalic acid amide hydrazides of the general formula (V)



in which

$\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  have the above-mentioned meanings,

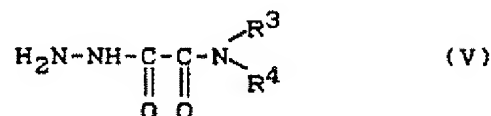
optionally in the presence of a diluent and optionally in the presence of an acid acceptor, or when  
(c) carbodiimides of the general formula (VI)



in which

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  have the above-mentioned meanings,

are reacted with oxalic acid amide hydrazides of the general formula (V)



in which

$\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  have the above-mentioned meanings, optionally in the presence of a diluent and optionally in the presence of a reaction auxiliary.

Finally, it has been found that the novel 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of the general formula (I) exhibit interesting herbicidal properties.

For example, the novel 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of the general formula (I) have an excellent action against problem weeds with good to very good toleration by crop plants.

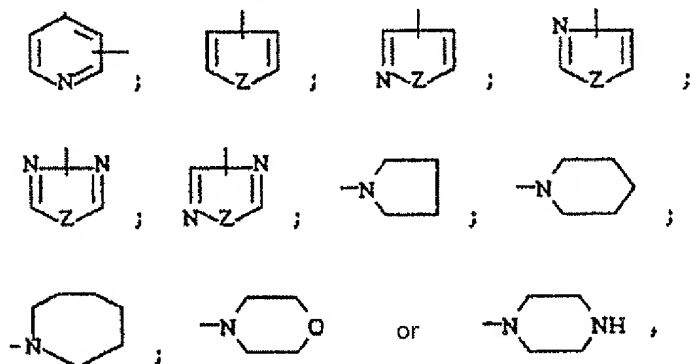
The inventive 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives are generally defined by the formula (I). Preferred compounds of formula (I) are those in which

$\text{R}^1$  represents methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, n- or i-pentyl, allyl, propargyl, or represents in each case straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 4 carbon atoms, halogenoalkenyl having 3 to 6 carbon atoms or halogenoalkinyl having 3 to 6 carbon atoms and in each case 1 to 9 identical or different halogen atoms, or represents methoxymethyl, methoxyethyl,

ethoxymethyl or ethoxyethyl, or represents cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclohexylmethyl, cyclohexylethyl, cyclopentylmethyl, or represents benzyl, phenylethyl or phenyl, each optionally monosubstituted to trisubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio,

$R^2$  represents methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, n- or i-pentyl or n- or i-hexyl, or represents allyl or propargyl, or represents methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl or ethoxyethyl, or represents a straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms, in particular, fluorine, chlorine or bromine, or represents cyclopentyl, cyclohexyl, cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclohexylmethyl or cyclohexylethyl, or represents benzyl or phenyl, each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted by identical or different substituents, whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio, and  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another in each case represent hydrogen, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, in each case straight-chain or branched pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl or dodecyl, or represent allyl, n- or i-butenyl, n- or i-pentenyl, n- or i-hexenyl, propargyl, n- or i-butyryl, n- or i-hexinyl, or represent straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms, in particular, fluorine, chlorine or bromine, or represent in each case straight-chain or branched halogenoalkenyl or halogenoalkinyl, in each case having 3 to 5 carbon atoms and 1 to 3 halogen atoms, in particular, fluorine or chlorine, or represent in each case straight-chain or branched cyanoalkyl having 1 to 6 carbon atoms in the alkyl moiety, hydroxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 3 hydroxy groups, alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxy-carbonylalkyl or alkoxy-carbonylalkenyl, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, in each case having up to 4 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, or represent cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclopropylethyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclohexylmethyl, cyclohexylethyl, cyclohexenyl, cyclohexenylmethyl or cyclohexenylethyl, each of which is optionally monosubstituted to pentasubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, cyano, methanediyl, ethanediyl, butanediyl or butadienediyl;

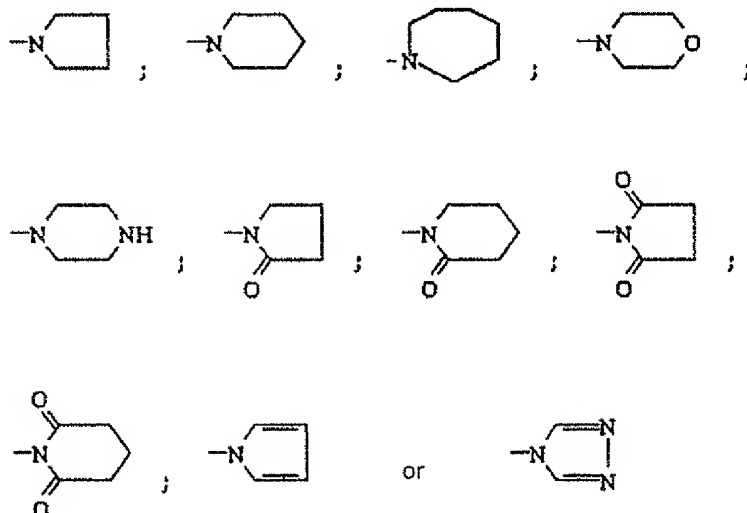
$R^3$  and  $R^4$  in addition independently of one another represent heterocyclylmethyl, heterocyclylpropyl or heterocyclylethyl, each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted in the heterocyclyl moiety by identical or different substituents, whereby in each case suitable heterocycles are:



whereby in each case Z represents oxygen or sulfur and whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio;

$R^3$  and  $R^4$  in addition independently of one another represent benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, phenylbutyl, phenylpentyl, phenylhexyl, phenylheptyl, phenylcyanomethyl, phenylcyanoethyl, phenylcyanopropyl, benzoyl, phenyl or naphthyl, each of which is optionally straight-chain or branched in the alkyl moiety, and each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable phenyl substituents are: fluorine, chlorine, bromine, hydroxy, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl, acetyl, propionyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, cyclohexyl or phenoxy, or

R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> together with the nitrogen atom to which they are bonded represent a heterocycle of the formula



each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: methyl, ethyl, n- or i-propyl, chloride or trifluoromethyl, with the exception of the compounds excluded above by the disclaimer.

Particularly preferred compounds of formula (I) are those in which

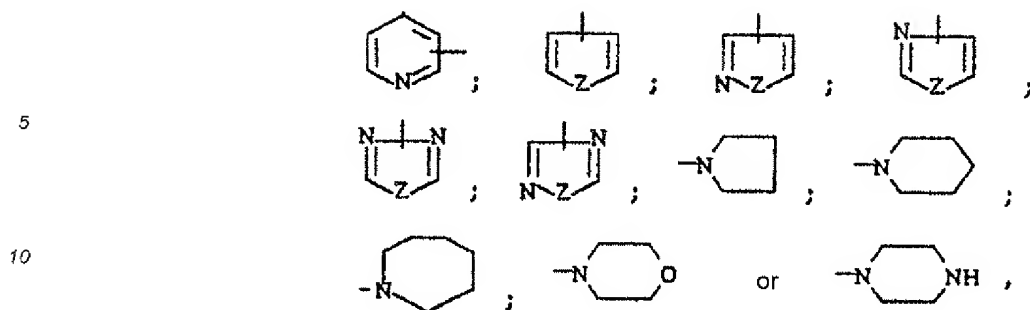
R<sup>1</sup> represents methyl, ethyl, propyl, isopropyl or cyclohexyl,

R<sup>2</sup> represents methyl, ethyl, propyl, isopropyl or cyclohexyl,

R<sup>3</sup> represents hydrogen or methyl,

R<sup>4</sup> represents methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, n-, i-, s- or t-pentyl, n- or i-hexyl, n- or i-heptyl, n- or i-octyl, n- or i-nonyl, n- or i-decyl, n- or i-dodecyl, 1-ethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,3-dimethylbutyl, 1-methyl-1-ethylpropyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl or 1,2,2-trimethylpropyl, or represents allyl, n- or i-butenyl, n- or i-pentenyl, n- or i-hexenyl, propargyl, n- or i-butyryl, n- or i-pentyl or n- or i-hexyl, or represents straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms, in particular, fluorine or chlorine, or represents in each case straight-chain or branched halogenoalkenyl or halogenoalkinyl, in each case having 3 to 5 carbon atoms and 1 to 3 halogen atoms, in particular, fluorine or chlorine, or represents in each case straight-chain or branched cyanoalkyl having 1 to 6 carbon atoms in the alkyl moiety, hydroxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 3 hydroxy groups, alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxycarbonylalkyl or alkoxycarbonylalkenyl, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, in each case having up to 4 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, or represents cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclopropylethyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclohexylmethyl, cyclohexylethyl, cyclohexenyl, cyclohexenylmethyl or cyclohexenylethyl, each of which is optionally monosubstituted to tetrasubstituted by the identical or different substituents fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, cyano, methanediyl, ethanediyl, butanediyl or butadienediyl;

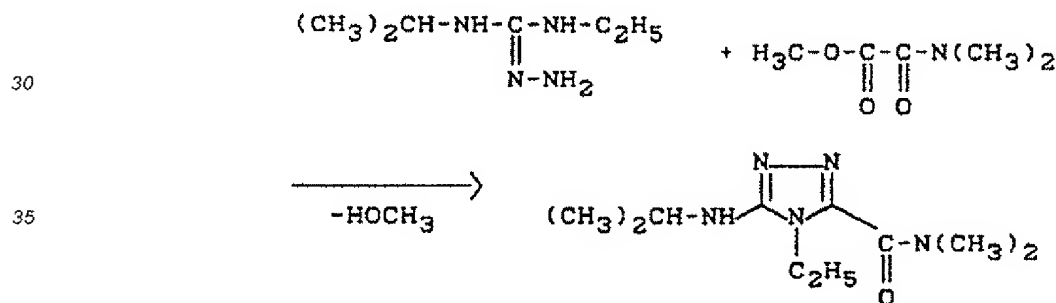
R<sup>4</sup> in addition represents heterocyclylmethyl, heterocyclylpropyl or heterocyclylethyl, each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted in the heterocyclyl moiety by the identical or different substituents fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio, whereby suitable heterocycles in each case are:



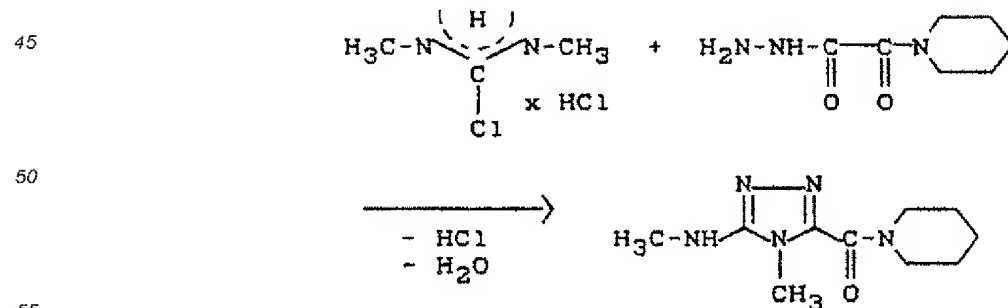
whereby in each case Z represents oxygen or sulfur,

$R^4$  in addition represents benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, phenylbutyl, phenylpentyl, phenylhexyl, phenylheptyl, phenylcyanomethyl, phenylcyanoethyl, phenylcyanopropyl, benzoyl, phenyl or naphthyl, each of which is optionally straight-chain or branched in the alkyl moiety, and each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted in the phenyl moiety by the identical or different substituents fluorine, chlorine, bromine, hydroxy, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl, acetyl, propionyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, cyclohexyl or phenoxy, and  $R^4$  in addition together with  $R^3$  can represent tetramethylene or pentamethylene, with the exception of the compounds excluded above by the disclaimer.

If, for example, 2-amino-1-ethyl-3-isopropylguanidine and oxalic acid methyl ester dimethylamide are used as starting substances, the course of the reaction in the inventive method (a) can be represented by the following equation:

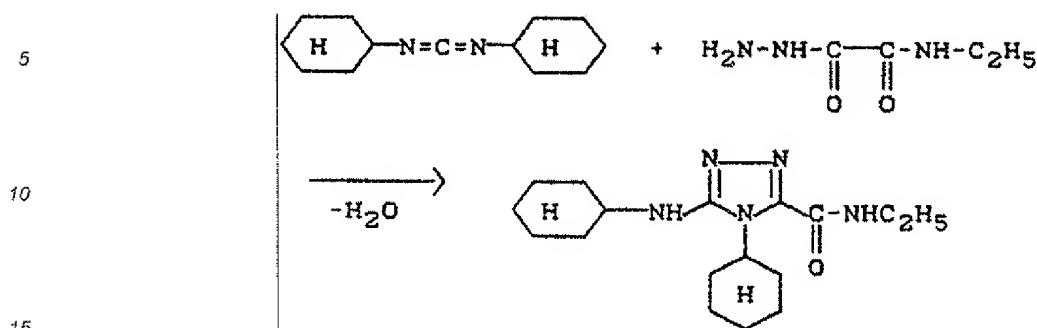


If, for example, chlorodimethyl formamidine hydrochloride and oxalic acid hydrazide piperidine are used as starting substances, the course of the reaction in the inventive method (b) can be represented by the following equation:



If, for example, dicyclohexylcarbodiimide and oxalic acid hydrazide ethylamide are used as starting substances, the course of the reaction in the inventive method (c) can be represented by the

following equation:



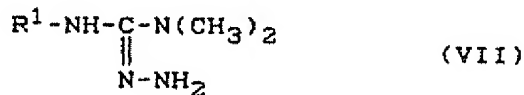
Formula (II) generally defines the aminoguanidines to be used as starting substances in the inventive method (a) for the preparation of compounds of formula (I).

In formula (II),  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  preferably, or in particular, have those meanings which have already been mentioned above in connection with the description of the inventive compounds of formula (I) as being preferred, or particularly preferred, for  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$ .

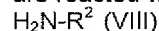
The preferred acid adducts of the compounds of formula (II) are the hydrochlorides, hydrobromides or hydroiodides thereof.

The starting substances of formula (II) and the acid adducts thereof are known and/or can be prepared by methods known in the art (cf. J. Org. Chem. 19 (1954), 1807-1814; Bull. Soc. Chim. France 1975, 1649-1653).

The compounds of formula (II) are also obtained, for example, when 2-amino-1,1-dimethyl-guanidine derivatives of the general formula (VII)



35 in which  $\text{R}^1$  has the above-mentioned meaning, or tautomers of the compounds of formula (VII) and/or acid adducts (preferably hydrochlorides, hydrobromides or hydroiodides) of compounds of formula (VII) or of tautomers thereof, are reacted with amines of the general formula (VIII)



in which

$\text{R}^2$  has the above-mentioned meaning, in the presence of a diluent such as, for example, isopropanol, at temperatures between 20°C and 120°C (cf. the preparation examples).

45 Formula (III) generally defines the oxalic acid ester amides additionally to be used as starting substances in the inventive method (a).

In formula (III),  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  preferably, or in particular, have those meanings which have already been mentioned above in connection with the description of the inventive compounds of the formula (I) as being preferred, or particularly preferred, for  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$ , and  $\text{R}^5$  preferably represents  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl, in particular, methyl or ethyl.

The starting substances of formula (III) are known and/or can be prepared by methods known in the art (cf. Unexamined Patent Application DE 28 19 878).

Formula (IV) generally defines the chloroformamidine hydrochlorides to be used as starting substances in the inventive method (b) for the preparation of compounds of formula (I).

55 In formula (IV),  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  preferably, or in particular, have those meanings which have already been mentioned above in connection with the description of the inventive compounds of the formula (I) as



being preferred, or particularly preferred, for  $R^1$  and  $R^2$ .

The starting substances of formula (IV) are known and/or can be prepared by methods known in the art (cf. Unexamined Patent Application DE 37 09 574, Chem. Ber. 97 (1964), 1232-1245) - cf. also the preparation examples.

Formula (V) generally defines the oxalic acid amide hydrazides to be used as starting substances in the inventive methods (b) and (c).

In formula (V),  $R^3$  and  $R^4$  preferably, or in particular, have those meanings which have already been mentioned above in connection with the description of the inventive compounds of the formula (I) as being preferred, or particularly preferred, for  $R^3$  and  $R^4$ .

The starting substances of formula (V) are known and/or can be prepared by methods known in the art (cf. EP-A 126 326).

Formula (VI) generally defines the carbodiimides to be used as starting substances in the inventive method (c) for the preparation of compounds of formula (I).

In formula (VI),  $R^1$  and  $R^2$  preferably, or in particular, have those meanings which have already been mentioned above in connection with the description of the inventive compounds of the formula (I) as being preferred, or particularly preferred, for  $R^1$  and  $R^2$ .

The starting substances of formula (VI) are known organic synthesis chemicals.

Suitable diluents for carrying out the inventive method (a) are inert organic solvents. These include, in particular, aliphatic, alicyclic or aromatic, optionally halogenated hydrocarbons such as, for example, benzene, benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, petroleum ether, hexane, cyclohexane, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, ethers such as diethyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, ethylene glycol dimethyl ether or ethylene glycol diethyl ether, nitriles such as acetonitrile or propionitrile, amides such as dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methylformanilide, N-methylpyrrolidone or hexamethylphosphoric triamide, or alcohols such as methanol, ethanol or propanol.

The inventive method (a) is optionally carried out in the presence of a suitable reaction auxiliary. Suitable reaction auxiliaries are all inorganic and organic bases that can typically be used. Preferably used are the alkali metal hydrides, alkali metal hydroxides, alkali metal amides, alkali metal alcoholates, alkali metal carbonates or alkali metal hydrogen carbonates such as, for example, sodium hydride, sodium amide, sodium hydroxide, sodium methylate, sodium ethylate, potassium t-butyrate, sodium carbonate or sodium hydrogen carbonate, or also tertiary amines such as, for example, triethylamine, N,N-dimethylaniline, pyridine, N,N-dimethylaminopyridine, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicyclononene (DBN) or diazabicycloundecene (DBU).

When carrying out the inventive method (a), the reaction temperatures can be varied within a large range. In general, temperatures between 30°C and 150°C are used, preferably temperatures between 50°C and 80°C.

To carry out the inventive method (a), 0.8 to 1.5 moles, preferably 0.8 to 1.2 moles, of oxalic ester amide of formula (III) and optionally 1 to 5 moles, preferably 1 to 2.5 moles, of reaction auxiliary are generally employed per mole of aminoguanidine of formula (II) or of a corresponding acid addition salt.

The reaction is carried out and the reaction products are worked up and isolated using generally prevailing methods (cf. the preparation examples as well).

The inventive method (b) is optionally carried out in the presence of a diluent. Preferably employed as diluents are polar organic solvents and/or water. Preferred organic solvents are alcohols such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol and butanol, ethers such as ethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, tetrahydrofuran and dioxane, ether alcohols such as ethylene glycol monomethyl ether and ethylene glycol monoethyl ether, amides such as formamide and dimethylformamide, nitriles such as acetonitrile, propionitrile or benzonitrile, and pyridine.

Acid acceptors that can be employed in the inventive method (b) are all acid-binding agents that can typically be used for reactions of this type. Preferably used are alkali metal hydroxides such as, for example, sodium hydroxide and potassium hydroxide, alkaline earth metal hydroxides such as, for example, calcium hydroxide, alkali carbonates and alkali alcoholates such as sodium carbonate and potassium carbonate, sodium methylate and potassium methylate, and in addition aliphatic, aromatic or heterocyclic amines, for example, triethylamine, trimethylamine, dimethylaniline, dimethylbenzylamine, pyridine, 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-ene (DBU), 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ene (DBO) and 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane (DABCO).

When carrying out the inventive method (b), the reaction temperatures can be varied within a large range. In general, the method is carried out at temperatures between 0°C and 150°C, preferably at temperatures between 10°C and 120°C.

In general, the inventive method (b) is carried out under atmospheric pressure. However, it is also suitable to carry out the method under increased or reduced pressure.

To carry out the inventive method (b), between 0.5 and 1.5 moles, preferably between 0.8 and 1.2 moles, of oxalic acid amide hydrazide of formula (V) and between 1 and 5 mole equivalents, preferably between 2 and 3 mole equivalents, of an acid acceptor are generally employed per 1 mole of chloroformamidine hydrochloride of formula (IV).

In general, the reactants of formula (II) and (III) are mixed with the diluent at room temperature, and after an acid acceptor is added, they are then stirred until the reaction is complete, optionally at an increased temperature.

The reaction products can be worked up using conventional methods (cf. the preparation examples).

The inventive method (c) is optionally carried out in the presence of a diluent. The same diluents can be used for this purpose as have been mentioned above in the inventive methods (a) and (b).

Optionally, method (c) is carried out in the presence of a reaction auxiliary. The same reaction auxiliaries can be employed for this purpose as have been mentioned above in the inventive method (a).

When carrying out the inventive method (c), the reaction temperatures can be varied within a large range. In general, this is carried out at temperatures between 0°C and 150°C, preferably at temperatures between 20°C and 120°C.

In general, the inventive method (c) is carried out under atmospheric pressure. However, it is also suitable to carry out the method under increased or reduced pressure.

To carry out the inventive method (c), the particular required starting substances are generally employed in approximately equimolar amounts. However, it is also possible to use one of the two employed components in a large excess. In general, the reactions are carried out in a suitable diluent, and the reaction mixture is stirred for several hours at the particular required temperature. Each of the reaction products in the inventive method (c) is worked up using conventional methods (cf. the preparation examples).

The inventive active substances can be used as defoliants, desiccants, agents for destroying broad-leaved plants and, in particular, as weed-killers. The term "weeds", in the broadest sense, is understood to mean all plants that grow in locations where they are not wanted. Whether the inventive substances act as total or selective herbicides essentially depends on the amount used.

The inventive active substances can be used, for example, in connection with the following plants:

Dicotyledon weeds of the genera: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver and Centaurea.

Dicotyledon cultures of the genera: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis and Cucurbita.

Monocotyledon weeds of the genera: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus and Apera.

Monocotyledon cultures of the genera: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus and Allium.

However, the use of the inventive active substances is in no way restricted to these genera, but rather extends in the same manner to other plants as well.

Depending on the concentration, the compounds are suitable for the total weed control, for example, on industrial facilities and railroad tracks, and on paths and spaces with or without tree growth. In the same way, the compounds can be employed for weed control in perennial cultures, for example, forests, decorative tree plantings, orchards, vineyards, citrus groves, nut orchards, banana plantations, coffee plantations, tea plantations, rubber plantations, oil palm plantations, cocoa plantations, berry plantings and hop fields, and for selective weed control in annual cultures.

The inventive compounds of the formula (I) are particularly suitable for selectively controlling dicotyledon weeds in monocotyledon crops such as, for example, in corn, in both the pre-emergence and the post-emergence method.

To a certain extent, the compounds of formula (I) also show a fungicidal action such as, for example, against apple scab (*Venturia inaequalis*).

The active substances can be converted into the usual formulations such as solutions, emulsions, wettable powders, suspensions, powders, dusting agents, pastes, soluble powders, granulates, suspension-emulsion concentrates, natural and synthetic materials impregnated with active substance, and superfine encapsulations in polymeric substances.

These formulations are produced in a known manner, for example, by mixing the active substances with extenders, i.e., liquid solvents and/or solid carriers, optionally including the use of surface-active agents, i.e., emulsifying agents and/or dispersing agents and/or foam-forming agents.

In the case of the use of water as an extender, organic solvents, for example, can also be used as auxiliary solvents. Basically, suitable liquid solvents are: aromatics such as xylene, toluene, or alkyl naphthalenes, chlorinated aromatics and chlorinated aliphatic hydrocarbons such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane or paraffins, for example, petroleum fractions, mineral and vegetable oils, alcohols such as butanol or glycol and ethers and esters thereof, ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents such as dimethylformamide and dimethyl sulfoxide, as well as water.

Suitable as solid carriers are:

For example, ammonium salts and powdered natural minerals such as kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth, and powdered synthetic minerals such as highly disperse silica, aluminum oxides and silicates, suitable as solid carriers for granulates are: for example, crushed and fractionated natural rocks such as calcite, marble, pumice, sepiolite and dolomite, as well as synthetic granulates of inorganic and organic powders, as well as granulates of organic material such as sawdust, coconut shells, corn cobs and tobacco stalks; suitable as emulsifying and/or foam-forming agents are: for example, nonionic and anionic emulsifiers such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example, alkylaryl polyglycol ethers, alkyl sulfonates, alkyl sulfates, aryl sulfonates, as well as albumin hydrolysis products; suitable as dispersing agents are: for example, lignin-sulfite waste liquors and methylcellulose.

Adhesives such as carboxymethylcellulose, natural and synthetic powder, granulate or latex polymers such as gum arabic, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate can be used in the formulations, as well as natural phospholipids such as cephalins and lecithins, and synthetic phospholipids. Further additives can be mineral and vegetable oils.

Dyes such as inorganic pigments, for example, iron oxide, titanium oxide and ferrocyanide blue, and organic dyes such as alizarin dyes, azo dyes and metal phthalocyanine dyes, and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc can be used.

The formulations generally contain between 0.1 and 95 weight-percent active substance, preferably between 0.5 and 90%.

The inventive active substances, as such or in the form of formulations thereof, can also be used in mixtures with known herbicides for weed control, whereby finished formulations or tank mixtures are suitable.

Known herbicides for the mixtures are, for example, 1-amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione (AMETHYDIONE) or N-(2-benzothiazolyl)-N,N'-dimethyl-urea (METABENZTHIAZURON) for weed control in grains; 4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one (METAMITRON) for weed control in sugar beets, and 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one (METRIBUZIN) for weed control in soybeans; in addition, also 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D); 4-(2,4-dichlorophenoxy)-butyric acid (2,4-DB); chloroacetic acid-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilide (ALACHLOR); 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine (ATRAZINE); 3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-one-2,2-dioxide (BENTAZONE); 3,5-dibromo-4-hydroxy-benzonitrile (BROMOXYNIL); 2-chloro-4-ethylamino-6-(3-cyanopropylamino)-1,3,5-triazine (CYANAZINE); 4-amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one (ETHIOZIN); 3,5-diiodo-4-hydroxybenzonitrile (IOXYNIL); N-methyl-2-(1,3-benzothiazol-2-yl)-acetanilide (MEFENACET); 2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-[(1H)-pyrazol-1-yl-methyl]-acetamide (METAZACHLOR); 2-ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloroacetanilide (METOLACHLOR); N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroaniline (PENDIMETHALIN); 0-(6-chloro-3-phenylpyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonate (PYRIDATE) and 3-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-(triazin-2-yl)-amino)-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophene-2-carboxylic acid methyl ester (THIAMETURON). Surprisingly, some mixtures also show synergistic action.

Also suitable are mixture with other known active substances such as fungicides, insecticides, acaricides, nematocides, bird repellents, plant nutrients and agents that improve soil structure.

The active substances can be used as such, in the form of formulations thereof, or in the usage forms prepared therefrom by further dilution, such as ready-to-use solutions, suspensions, emulsions, powders, pastes and granulates. Usage takes place in the usual manner, for example, by watering, spraying, atomizing or spreading.

The inventive active substances can be applied either before or after emergence of

the plants.

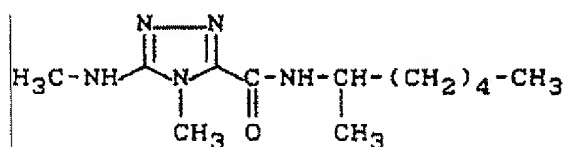
They can also be incorporated into the soil before sowing.

The amount of active substance used can vary within a large range. It essentially depends on the nature of the desired effect. In general, the amounts used are between 0.01 and 10 kg of active substance per hectare of land area, preferably between 0.05 and 5 kg per ha.

The preparation and use of the inventive active substances can be seen from the following examples.

#### Preparation Examples:

##### Example 1

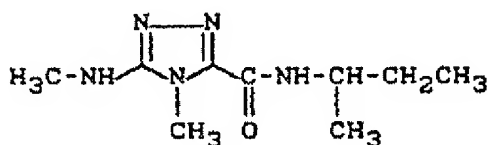


##### ( Method (a) )

A mixture of 24.8 g (0.18 mol) 2-amino-1,3-dimethyl-guanidine hydrochloride, 32.9 g (0.15 mol) oxalic acid ethyl ester sec-heptylamide, 16.2 g (0.3 mol) sodium methylate and 200 ml methanol is stirred for 3 hours at reflux temperature. The mixture is subsequently cooled to room temperature and filtered. The filtrate is concentrated in a water jet vacuum, the residue is taken up in 200 ml dichloromethane, washed three times, each time with 100 ml water, dried over sodium sulfate and filtered. The solvent is distilled from the filtrate in a water jet vacuum.

This yields 24.8 g (65% of theory) 5-methylamino-4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-carboxylic acid-sec-heptylamide with a melting point of 101°C-103°C.

##### Example 2

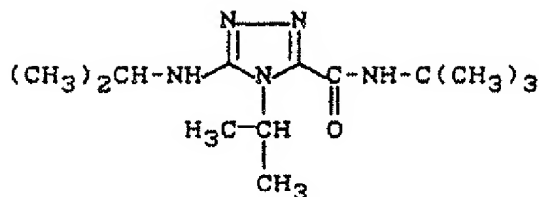


##### ( Method (b) )

A mixture of 7.15 g (0.05 mol) chloro-N,N'-dimethylformamidine hydrochloride, 7.9 g (0.05 mol) oxalic acid hydrazide-sec-butylamide, 5.4 g (0.1 mol) sodium methylate and 200 ml butanol is stirred at reflux temperature for 60 minutes. The mixture is subsequently cooled to room temperature and filtered. The filtrate is concentrated in a water jet vacuum, the residue is taken up in 150 ml of dichloromethane, washed three times, each time with 100 ml water, dried over sodium sulfate and filtered. The solvent is distilled from the filtrate in a water jet vacuum.

This yields 4.4 g (40% of theory) 5-methylamino-4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-carboxylic acid-sec-butylamide with a melting point of 129°C-131°C.

## Example 3



## ( Method (c) )

A mixture of 12.6 g (0.1 mol) N,N'-diisopropylcarbodiimide, 15.9 g (0.1 mol) oxalic acid-hydrazide-tert-butylamide, 0.8 g sodium methylate and 200 ml butanol is stirred for 3 hours at reflux temperature, then cooled to room temperature and filtered. The filtrate is concentrated in a water jet vacuum, the residue is taken up in 200 ml of dichloromethane, washed three times, each time with 100 ml water, dried over sodium sulfate and filtered. The solvent is distilled from the filtrate in a water jet vacuum. The raw product obtained as the residue is purified by means of column chromatography (silica gel; cyclohexane/ethanol 1 :1) and recrystallized from cyclohexane.

This yields 8.7 g (33% of theory) 5-isopropylamino-4-isopropyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-carboxylic acid-tert-butylamide with a melting point of 135-137°C.

Analogous to Examples 1 to 3 and in accordance with the general description of the inventive preparation methods, the compounds of formula (I) listed in Table 1 below can also be prepared, for example.

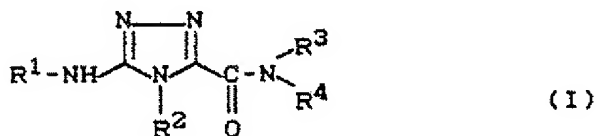


Table 1: Examples of the compounds of formula (I)

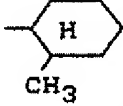


Example No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Melting Point (°C)
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	166-167
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	141-143
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	130-132
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	125-127
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	122-124
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		132-133
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> - 	146-148
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-    CH <sub>3</sub>	118-120

Table 1: - Continued



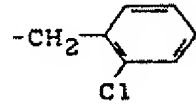
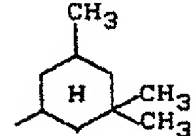
Example No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Melting Point (°C)
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{F} \\    \\  -\text{C}- \\    \\  \text{CH}_2\text{F} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	159-160
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	221-223
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		160-161
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	79-81
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	116-118
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	150-152
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		219-221
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		150-152
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$  \begin{array}{c}  -\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	118-120
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		152

Table 1: - Continued

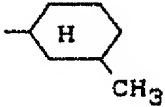
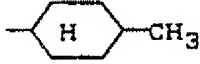
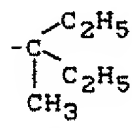
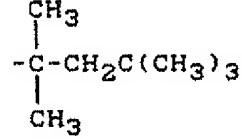
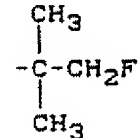
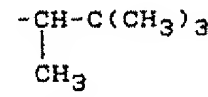
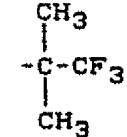
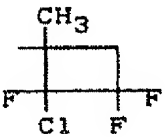
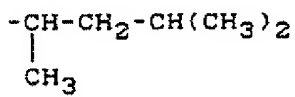
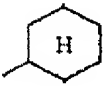
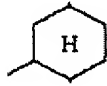
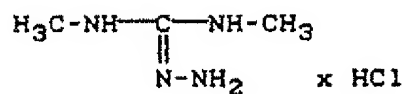
Example No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Melting Point (°C)
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		137-139
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		132-134
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		115-117
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		97-99
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		124-126
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		90-92
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		191-193



Table 1: - Continued

Example No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Melting Point (°C)
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		109-111
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		114-116
31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	118-120
32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	245-247
33			H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		*)

\*)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, δ, ppm): 1,50-1,65; 2,80; 6,25.Starting Substances of Formula (II):Example (II-1)

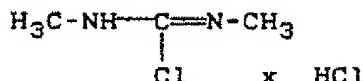
152.5 g (1.0 mol) 2-amino-1,1,3-trimethylguanidine hydrochloride is heated to reflux temperature in 2.0 liters isopropanol. In conjunction with that, 155 g (5 mol) methylamine is introduced within 2 hours. The mixture is cooled to 15°C, and the product obtained in crystalline form is then isolated by means of suction.

This yields 98.2 [g] (71% of theory) 2-amino-1,3-dimethyl-guanidine hydrochloride with a melting point of 250°C.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, δ, ppm): 2.7-2.8.

#### Starting Substances of Formula (IV)

##### Example (IV-1)



110 g (1.1 mol) phosgene is introduced at 80°C within 1.5 hours into a mixture of 88 g (1 mol) N,N'-dimethylurea and 500 ml chlorobenzene, and, after this introduction has been completed, stirring is continued for an additional 45 minutes at 80°C until the carbon dioxide development has ended. The reaction mixture is cooled under nitrogen, and the solids are suctioned off under nitrogen at 20°C. To purify the solid product that is obtained following concentration of the filtrate, it is dissolved in chloroform and precipitated with tetrahydrofuran.

This yields 34 g (24% of theory) N,N'-dimethylchloroformamidine hydrochloride with a melting point of 156°C-158°C.

#### Examples of Use

##### Example A

##### Pre-emergence Test

Solvent: 5 parts by weight acetone

Emulsifier: 1 part by weight alkylaryl polyglycol ether

To produce a useful active substance preparation, 1 part by weight active substance is mixed with the indicated amount of solvent, the indicated amount of emulsifier is added, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

Seeds of the test plants are sown in normal soil and are watered with the preparation of active substance 24 hours later. It is expedient in this regard to keep the amount of water per unit area constant. The concentration of active substance in the preparation is not important, only the amount of active substance used per unit area is critical. After three weeks, the degree of damage to the plants is rated in % damage in comparison to the development of the untreated control. The meanings are as follows:

0% = No action (like the untreated control)

100% = Total destruction

In this test, the compounds of preparation examples 2, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 17, 20, 22, 23 and 24, for example, show excellent effectiveness in weed control, in particular, dicotyledon weeds, combined with a good selectivity in crop plants.

##### Example B

##### Post-emergence test

Solvent: 5 parts by weight acetone

Emulsifier: 1 part by weight alkylaryl polyglycol ether

To produce a useful active substance preparation, 1 part by weight active substance is mixed with the indicated amount of solvent, the indicated amount of emulsifier is added and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

Test plants with a height of 5-15 cm are sprayed with the active substance preparation in such a way that the particular desired amounts of active substance per unit area are applied. The concentration of the spray liquor is chosen so that the particular desired amounts of active substance are applied in 2,000 liters of water/ha. After three weeks, the degree of damage to the plants is rated in % damage in comparison to the development of the untreated control.

The meanings are as follows:

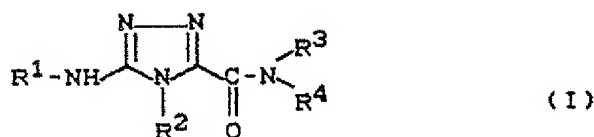
0% = No action (like the untreated control)

100% = Total destruction

In this test, the compounds of preparation examples 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24 and 34, for example, show excellent herbicidal action in weed control, in particular, dicotyledon weeds, combined with good selectivity in crop plants.

**Claims:**

1. 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of the general formula (I)



in which

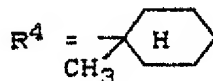
R<sup>1</sup> represents in each case straight-chain or branched alkyl having 1 to 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl or halogenoalkynyl having in each case 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15, or 13 respectively, identical or different halogen atoms, alkoxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties, or represents cycloalkyl having 3 to 7 carbon atoms, or represents cycloalkylalkyl having 3 to 7 carbon atoms in the cycloalkyl moiety and 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, or represents aralkyl which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, aryl having 6 to 10 carbon atoms or heteroaryl having 2 to 9 carbon atoms and 1 to 3 hetero atoms, in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms,

R<sup>2</sup> represents in each case straight-chain or branched alkyl having 1 to 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15 identical or different halogen atoms, halogenoalkynyl having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 13 identical or different halogen atoms, alkoxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms in each of the individual alkyl moieties, or represents cycloalkylalkyl or cycloalkyl, in each case having 3 to 7 carbon atoms in the cycloalkyl moiety and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, or represents aralkyl or aryl, each of which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, and

identical or different halogen atoms, and  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another in each case represent hydrogen, or in each case represent straight-chain or branched alkyl having 1 to 18 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl

having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl or halogenoalkinyl, in each case having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15, or 13 respectively, identical or different halogen atoms, cyanoalkyl having 1 to 8 carbon atoms, hydroxyalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 6 hydroxy groups, alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxyalkenyl or alkoxyalkynyl, in each case having up to 6 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, in each case having 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties, or cycloalkyl, cycloalkylalkyl, cycloalkenyl or cycloalkenylalkyl, in each case having 3 to 8 carbon atoms in the cycloalkyl moiety or cycloalkenyl moiety, and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano and in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, or in each case double-linked alkanediyl or alkenediyl, in each case having up to 4 carbon atoms; in addition,  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent heterocyclalkyl which has 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and 1 to 9 carbon atoms as well as 1 to 3 hetero atoms - in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur - in the heterocyclalkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted in the heterocyclalkyl moiety by identical or different substituents, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano, nitro, and in each case, straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio or alkoxyalkenyl, in each case having 1 to 5 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, and in addition  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent aralkyl, aroyl or aryl, each of which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and optionally 1 to 8 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro, hydroxy, in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, halogenoalkylsulfinyl, halogenoalkylsulfonyl, alkanoyl or alkoxyalkenyl, in each case having 1 to 6 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms or phenoxy, and whereby suitable alkyl substituents are: halogen or cyano, or  $R^3$  and  $R^4$  together with the nitrogen atom to which they are bonded represent a five- to ten-membered heterocycle which can optionally contain 1 or 2 further hetero atoms, in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur, and which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby suitable substituents are: halogen, and in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms as well as 1 to 2 oxo or thiono groups, whereby the compounds in which

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{cyclohexyl}$ ;
2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = 1\text{-phenylethyl}$ ;
4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$  and
6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -(CH(CH_3)-CH = N-OCH_3)$
7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



are excepted.

2. 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of formula (I) according to claim 1, in which  $R^1$  represents methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, n- or i-pentyl, allyl, propargyl, or represents in each case straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 4 carbon atoms, halogenoalkenyl having 3 to 6 carbon atoms or halogenoalkinyl having 3 to 6 carbon atoms and in each case 1 to 9 identical or different halogen atoms, or represents methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl or ethoxyethyl, or represents cyclopropyl, cyclohexylmethyl [sic], cyclopentyl, cyclohexyl, cyclohexylmethyl, cyclohexylethyl, cyclopentylmethyl, or represents benzyl, phenylethyl or phenyl, each optionally monosubstituted to trisubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or

trifluoromethylthio,

$R^2$  represents methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, n- or i-pentyl or n- or i-hexyl, or represents allyl or propargyl, or represents methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl or ethoxyethyl, or represents a straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 identical or different

halogen atoms, or represents cyclopentyl, cyclohexyl, cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclohexylmethyl or

cyclohexylethyl, or represents benzyl or phenyl, each of which is optionally monosubstituted to

trisubstituted by identical or different substituents, whereby in each case suitable substituents are:

fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy,

methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio, and

$R^3$  and  $R^4$  independently of one another in each case represent hydrogen, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-,

i-, s- or t-butyl, in each case straight-chain or branched pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl or

dodecyl, or represent allyl, n- or i-butenyl, n- or i-pentenyl, n- or i-hexenyl, propargyl, n- or i-butynyl, n- or i-

pentynyl or n- or i-hexynyl, or represent straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 6 carbon

atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms, or represent in each case straight-chain or

branched halogenoalkenyl or halogenoalkinyl, in each case having 3 to 5 carbon atoms and 1 to 3

halogen atoms, or represent in each case straight-chain or branched cyanoalkyl having 1 to 6 carbon

atoms in the alkyl moiety, hydroxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 3 hydroxy groups,

alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxycarbonylalkyl or alkoxycarbonylalkenyl, alkylaminoalkyl or

dialkylaminoalkyl, in each case having up to 4 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, or

represent cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclopropylethyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl,

cycloheptyl, cyclooctyl, cyclohexylmethyl, cyclohexylethyl, cyclohexenyl, cyclohexenylmethyl or

cyclohexenylethyl, each of which is optionally monosubstituted to pentasubstituted, identically or

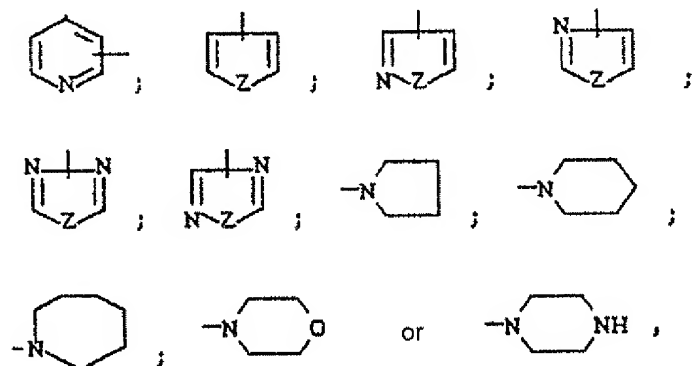
differently, whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, n- or

i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, cyano, methanediyl, ethanediyl, butanediyl or butadienediyl;

$R^3$  and  $R^4$  in addition independently of one another represent heterocyclylmethyl, heterocyclylpropyl or

heterocyclylethyl, each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted in the heterocyclyl moiety

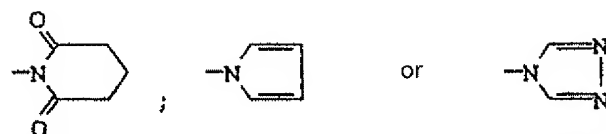
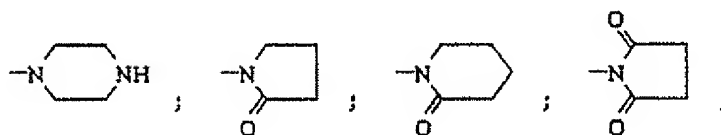
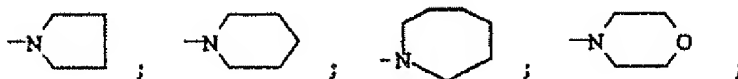
by identical or different substituents, whereby in each case suitable heterocycles are:



whereby in each case Z represents oxygen or sulfur and whereby in each case suitable substituents are: fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio;

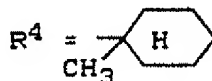
$R^3$  and  $R^4$  in addition independently of one another represent benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, phenylbutyl, phenylpentyl, phenylhexyl, phenylheptyl, phenylcyanomethyl, phenylcyanoethyl, phenylcyanopropyl, benzoyl, phenyl or naphthyl, each of which is optionally straight-chain or branched in the alkyl moiety, and each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable phenyl substituents are: fluorine, chlorine, bromine, hydroxy, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl, acetyl, propionyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, cyclohexyl or phenoxy, or

$R^3$  and  $R^4$  together with the nitrogen atom to which they are bonded represent a heterocycle of the formula



each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: methyl, ethyl, n- or i-propyl, chloride or trifluoromethyl, whereby the compounds in which

1.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{cyclohexyl}$ ;
2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;
3.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = 1\text{-phenylethyl}$ ;
4.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;
5.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;
6.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = -9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH} = \text{N-OCH}_3$ ;
- and
7.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,



are excepted.

3. 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of formula (I) according to claim 1, in which

$R^1$  represents methyl, ethyl, propyl, isopropyl or cyclohexyl,

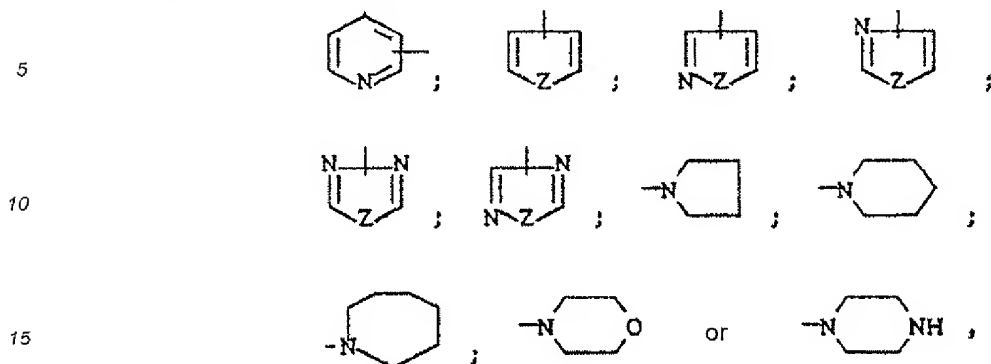
$R^2$  represents methyl, ethyl, propyl, isopropyl or cyclohexyl,

$R^3$  represents hydrogen or methyl,

$R^4$  represents methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, n-, i-, s- or t-pentyl, n- or i-hexyl, n- or i-heptyl, n- or i-octyl, n- or i-nonyl, n- or i-decyl, n- or i-dodecyl, 1-ethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,3-dimethylbutyl, 1-methyl-1-ethylpropyl, 1,1,3,3-trimethylbutyl or 1,2,2-trimethylpropyl, or represents allyl, n- or i-butenyl, n- or i-pentenyl, n- or i-hexenyl, propargyl, n- or i-butyryl, n- or i-pentynyl or n- or i-hexynyl, or represents straight-chain or branched halogenoalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms, in particular, fluorine or chlorine, or represents in each case straight-chain or branched halogenoalkenyl or halogenoalkinyl, in each case having 3 to 5 carbon atoms and 1 to 3 halogen atoms, in particular, fluorine or chlorine, or represents in each case straight-chain or branched cyanoalkyl having 1 to 6 carbon atoms in the alkyl moiety, hydroxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms and 1 to 3 hydroxy groups, alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxycarbonylalkyl or alkoxycarbonylalkenyl, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, in each case having up to 4 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, or represents cyclopropyl, cyclopropylmethyl, cyclopropylethyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclohexylmethyl, cyclohexylethyl, cyclohexenyl, cyclohexenylmethyl or cyclohexenylethyl, each of which is optionally monosubstituted to tetrasubstituted by the identical or different substituents fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, cyano, methanedyl, ethanedyl, butanedyl or butadienedyl;

$R^4$  in addition represents heterocyclylmethyl, heterocyclylpropyl or heterocyclylethyl, each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted in the heterocyclyl moiety by the identical or different substituents fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl,

methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or trifluoromethylthio, whereby suitable heterocycles in each case are:

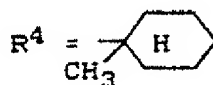


whereby in each case Z represents oxygen or sulfur,

$R^4$  in addition represents benzyl, phenylethyl, phenylpropyl, phenylbutyl, phenylpentyl, phenylhexyl, phenylheptyl, phenylcyanomethyl, phenylcyanoethyl, phenylcyanopropyl, benzoyl, phenyl or naphthyl, each of which is optionally straight-chain or branched in the alkyl moiety, and each of which is optionally monosubstituted to trisubstituted in the phenyl moiety by the identical or different substituents fluorine, chlorine, bromine, hydroxy, cyano, nitro, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, methoxy, ethoxy, methylthio, trifluoromethyl, trifluoromethoxy, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, methylsulfinyl, methylsulfonyl, acetyl, propionyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, cyclohexyl or phenoxy, and  $R^4$  in addition together with  $R^3$  can represent tetramethylene or pentamethylene,

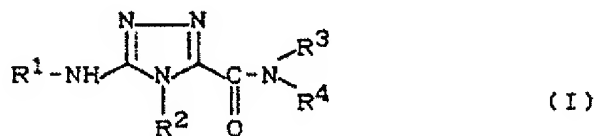
whereby the compounds in which

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{cyclohexyl}$ ;
2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = 1\text{-phenylethyl}$ ;
4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -CH(CH_3)-CH = N-OCH_3$
- and
7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



are excepted.

4. Method for the preparation of 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of the general formula (I)



in which

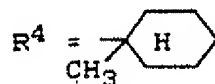
$R^1$  represents in each case straight-chain or branched alkyl having 1 to 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl or halogenoalkynyl having in each case 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15, or 13 respectively, identical or different halogen atoms, alkoxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties, or represents cycloalkyl having 3 to 7 carbon atoms, or represents cycloalkylalkyl having 3 to 7 carbon atoms in the cycloalkyl moiety and 1 to 6 carbon atoms in

the straight-chain or branched alkyl moiety, or represents aralkyl which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, aryl having 6 to 10 carbon atoms or heteroaryl having 2 to 9 carbon atoms and 1 to 3 hetero atoms, in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms,  $R^2$  represents in each case straight-chain or branched alkyl having 1 to 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15 identical or different halogen atoms, halogenoalkynyl having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 13 identical or different halogen atoms, alkoxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms in each of the individual alkyl moieties, or represents cycloalkylalkyl or cycloalkyl, in each case having 3 to 7 carbon atoms in the cycloalkyl moiety and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, or represents aralkyl or aryl, each of which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, and  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another in each case represent hydrogen, or in each case represent straight-chain or branched alkyl having 1 to 18 carbon atoms, alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to 8 carbon atoms, halogenoalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 17 identical or different halogen atoms, halogenoalkenyl or halogenoalkynyl, in each case having 2 to 8 carbon atoms and 1 to 15, or 13 respectively, identical or different halogen atoms, cyanoalkyl having 1 to 8 carbon atoms, hydroxyalkyl having 1 to 8 carbon atoms and 1 to 6 hydroxy groups, alkoxyalkyl, alkoximinoalkyl, alkoxycarbonylalkyl or alkoxycarbonylalkenyl, in each case having up to 6 carbon atoms in the individual alkyl or alkenyl moieties, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, in each case having 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties, or cycloalkyl, cycloalkylalkyl, cycloalkenyl or cycloalkenylalkyl, in each case having 3 to 8 carbon atoms in the cycloalkyl moiety or cycloalkenyl moiety, and optionally 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety, each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable substituents are: halogen, cyano and in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, or in each case double-linked alkanediyl or alkenediyl, in each case having up to 4 carbon atoms; in addition,  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent heterocyclalkyl which has 1 to 6 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and 1 to 9 carbon atoms as well as 1 to 3 hetero atoms - in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur - in the heterocyclalkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted in the heterocyclalkyl moiety by identical or different substituents, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro, and in each case, straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio or alkoxycarbonyl, in each case having 1 to 5 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, and in addition  $R^3$  and  $R^4$  independently of one another represent aralkyl, aroyl or aryl, each of which has 6 to 10 carbon atoms in the aryl moiety and optionally 1 to 8 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl moiety and each of which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby in each case suitable aryl substituents are: halogen, cyano, nitro, hydroxy, in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio, alkylsulfanyl, alkylsulfonyl, halogenoalkylsulfanyl, halogenoalkylsulfonyl, alkanoyl or alkoxycarbonyl, in each case having 1 to 6 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms, cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms or phenoxy, and whereby suitable alkyl substituents are: halogen or cyano, or  $R^3$  and  $R^4$  together with the nitrogen atom to which they are bonded represent a five- to ten-membered heterocycle which can optionally contain 1 or 2 further hetero atoms, in particular, nitrogen, oxygen and/or sulfur, and which is optionally monosubstituted or polysubstituted, identically or differently, whereby suitable substituents are: halogen, and in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl, in each case having 1 to 4 carbon atoms and optionally 1 to 9 identical or different halogen atoms as well as 1 to 2 oxo or thiono groups, whereby the compounds in which

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{cyclohexyl}$ ;



2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 3.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = 1\text{-phenylethyl}$ ;  
 4.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 5.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 6.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = -(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH} = \text{N}-\text{OCH}_3$  and  
 7.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,



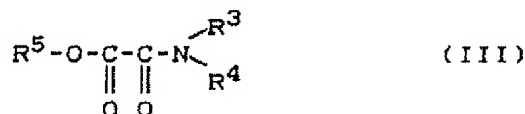
are excepted,  
 characterized in that

(a) amino guanidines of the general formula (II)



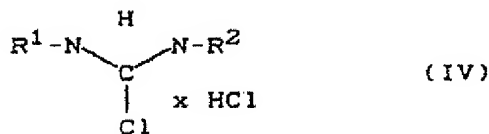
in which

$R^1$  and  $R^2$  have the above-mentioned meaning,  
 and/or tautomers of the compounds of formula (II) and/or acid adducts of compounds of formula (II) or  
 of tautomers thereof,  
 are reacted with oxalic acid ester amides of the general formula (III)



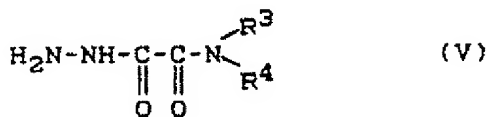
in which

$R^3$  and  $R^4$  have the above-mentioned meanings and  
 $R^5$  represents alkyl,  
 optionally in the presence of a diluent and optionally in the presence of a reaction auxiliary, or when  
 (b) chloroformamidine hydrochlorides of the general formula (IV)



in which

$R^1$  and  $R^2$  have the above-mentioned meanings,  
 are reacted with oxalic acid amide hydrazides of the general formula (V)

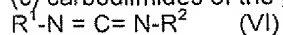


in which

$R^3$  and  $R^4$  have the above-mentioned meanings,

optionally in the presence of a diluent and optionally in the presence of an acid acceptor, or when

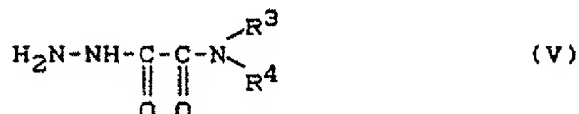
(c) carbodiimides of the general formula (VI)



in which

$R^1$  and  $R^2$  have the above-mentioned meanings,

are reacted with oxalic acid amide hydrazides of the general formula (V)



in which

$R^3$  and  $R^4$  have the above-mentioned meanings,

optionally in the presence of a diluent and optionally in the presence of a reaction auxiliary.

5. Herbicidal agent, characterized by a content of at least one 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivative of formula (I) according to claim 1 or 4.

6. Method for the control of unwanted plants, characterized in that 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of formula (I) according to claim 1 or 4 is allowed to act upon the plants and/or their habitat.

7. Use of 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of formula (I) according to claim 1 or 4 for control of unwanted plants.

8. Method for the preparation of herbicidal agents, characterized in that 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives of formula (I) according to claim 1 or 4 are mixed with extenders and/or surface-active agents.

EP 90114303.2

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF APPLICATION (Int. Cl. <sup>5</sup> )
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to Claim	
X, P, D	<u>EP - A1 - 0 332 991</u> (BAYER) * Claims 1, 6-8 * ---	1, 5-7	C 07 D 249/14 C 07 D 401/06 C 07 D 405/06 C 07 D 409/06 C 07 D 413/06 C 07 D 417/06 A 01 N 43/653
A	<u>EP - A1 - 0 048 555</u> (GLAXO) * Claim 1 * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, No. 11, 13. September 1976, Columbus, Ohio, USA VORONKOV, M.G. et al. "Basicity and protonation center of 5(3)-substituted- 3(5)-amino-1,2,4-triazole" page 487, column; 1, Abstract No. 77 387u & Dokl. Akad. Nauk SSSR 1976, 227(5), 1116-19 ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Volume 76, No. 11, 13. March 1972, Columbus, Ohio, USA NICHOLSON, S. et al. "Covalent hydrates as transient species in heterocyclic rearrangements. I. Ring fission of s-triazolo- pyrazines" Page 381, column; 2, Abstract No. 58 494z & J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 1972, (1), 4-11 ----	1	
The present search report has been drawn up for all patent claims.			
Place of search VIENNA		Date of completion of the search September 28, 1990	Examiner HAMMER
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant if taken alone Y: particularly relevant if combined with another publication of the same category A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principles underlying the invention E: earlier patent document, but published on, or after the filing date D: document cited in the application L: document cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document			

# English Abstracts for EP 412358

## Abstract from Chemical Abstracts:

HCAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1991:185517 HCAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 114:185517

TITLE: Herbicidal 3-amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazole derivatives

INVENTOR(S): Findeisen, Kurt; Santel, Hans Joachim; Luerksen, Klaus; Schmidt, Robert R.

PATENT ASSIGNEE(S): Bayer A.-G., Germany

SOURCE: Eur. Pat. Appl., 27 pp.

CODEN: EPXXDW

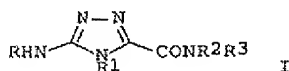
DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: German

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 2

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
EP 412358	A1	19910213	EP 1990-114303	19900726 <--
EP 412358	B1	19930929		
R: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL				
DE 3926119	A1	19910214	DE 1989-3926119	19890808
JP 03077873	A2	19910403	JP 1990-204030	19900802
US 5234897	A	19930810	US 1991-762044	19910918
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1989-3926119	A 19890808
			US 1989-324361	A2 19890315
			US 1990-552648	B1 19900716
OTHER SOURCE(S):			CASREACT 114:185517; MARPAT 114:185517	
GI				



AB Triazoles I [R = (un)substituted aliphatic, cycloalkyl aralkyl, aryl, heteroaryl; R1 = (un)substituted aliphatic, cycloalkyl, aralkyl, aryl; R2, R3 = H, (un)substituted aliphatic, cycloaliph., aralkyl, aroyl, aryl; NR2R2 = heterocyclic] were prepared Thus, I [R = R1 = Me, R2 = H, R3 = CHMe(CH2)4Me, II] was obtained in 65% yield by treating (MeNH)2C:NNH2.HCl with EtO2CCONHCHMe(CH2)4Me. II has excellent herbicidal activity both pre- and post-emergence (no data).



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 412 358 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90114303.2

(22) Anmeldetag: 26.07.90

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07D 249/14**, C07D 401/06,  
C07D 405/06, C07D 409/06,  
C07D 413/06, C07D 417/06,  
A01N 43/653

(30) Priorität: 08.08.89 DE 3926119

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.02.91 Patentblatt 91/07

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

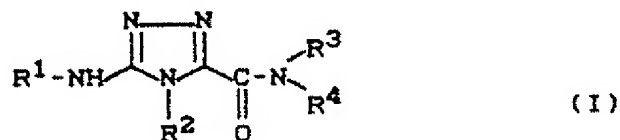
(71) Anmelder: **BAYER AG**

**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

(72) Erfinder: Findeisen, Kurt, Dr.  
**Dünfelder Strasse 28**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.  
**Grünstrasse 9a**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.  
**August-Kierspel-Strasse 145**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.  
**Im Waldwinkel 110**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**

(54) **3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate.**

(57) Neue 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der allgemeinen Formel (I),



mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

EP 0 412 358 A1

## 3-AMINO-5-AMINOCARBONYL-1,2,4-TRIAZOL-DERIVATE

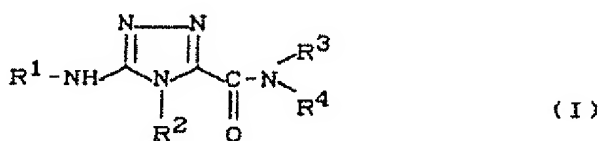
Die Erfindung betrifft neue 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte Stickstoffheterocyklen (vgl. z.B. K.H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" S. 170, Thieme Verlag Stuttgart 1977) herbizide Eigenschaften besitzen.

Weiter sind bestimmte substituierte Triazole Gegenstand einer eigenen vorgängigen, jedoch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (vgl. DE-P 38 09 053 vom 18. März 1988).

Die herbizide Wirksamkeit von bekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

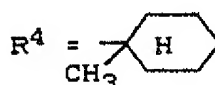
Es wurden nun neue 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

R<sup>1</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl oder Halogenalkynyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 bzw. 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Heteroaryl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Heteroatomen, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/ oder Schwefel steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, R<sup>2</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Cycloalkylalkyl oder Cycloalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl oder Halogenalkynyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 bzw. 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cyanalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen, Alkoxyalkyl, Alkoxyiminoalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbonylalkenyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- bzw. Alkenylteilen, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl,

- Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkenylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder jeweils zweifach verknüpftes Alkandiyl bzw. Alkendiyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen; außerdem  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für im Heterocyclylteil gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Heterocyclylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 1 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie 1 bis 3 Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - im Heterocyclylteil stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und außerdem  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl, Aryl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl sulfanyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanoyl oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenoxy und wobei als Alkylsubstituenten gegebenenfalls infrage kommen: Halogen oder Cyano, oder  $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten fünf- bis zehngliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten kann, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen sowie 1 bis 2 Oxo- oder Thionogruppen gefunden, wobei die in der vorgängigen, jedoch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE-P 38 09 053 speziell aufgeführten Verbindungen, bei denen
1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{Cyclohexyl}$ ;
  2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
  3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{t-Phenyl-ethyl}$ ;
  4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
  5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
  6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -CH(CH_3)-CH=N-OCH_3$
  - und
  7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



ausgenommen sind.

Weiter wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man (a) Aminoguanidine der allgemeinen Formel (II)

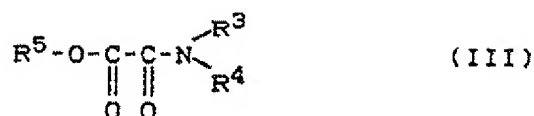


in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,

und/oder Tautomere zu den Verbindungen der Formel (II) und/oder Säureaddukte von Verbindungen der Formel (II) oder von deren Tautomeren

mit Oxalsäureesteramiden der allgemeinen Formel (III)



5

In welcher

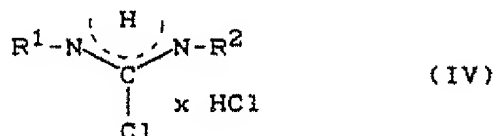
$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

$\text{R}^5$  für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt, oder wenn man

(b) Chlor-formamidin-Hydrochloride der allgemeinen Formel (IV)

15



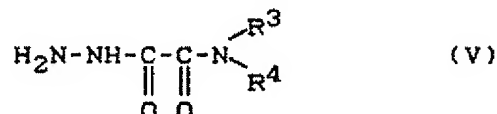
20

in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxalsäure-amid-hydraziden der allgemeinen Formel (V)

25



30

in welcher

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, oder wenn man

(c) Carbodiimide der allgemeinen Formel (VI)

35

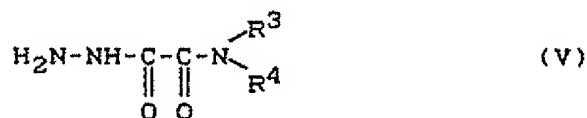
$\text{R}^1\text{-N}=\text{C}=\text{N-R}^2$  (VI)

in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxalsäure-amid-hydraziden der allgemeinen Formel (V)

40



45

in welcher

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

50

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) interessante herbizide Eigenschaften aufweisen.

So zeigen die neuen 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) eine ausgezeichnete Wirkung gegen Problemunkräuter bei guter bis sehr guter Nutzpflanzenverträglichkeit.

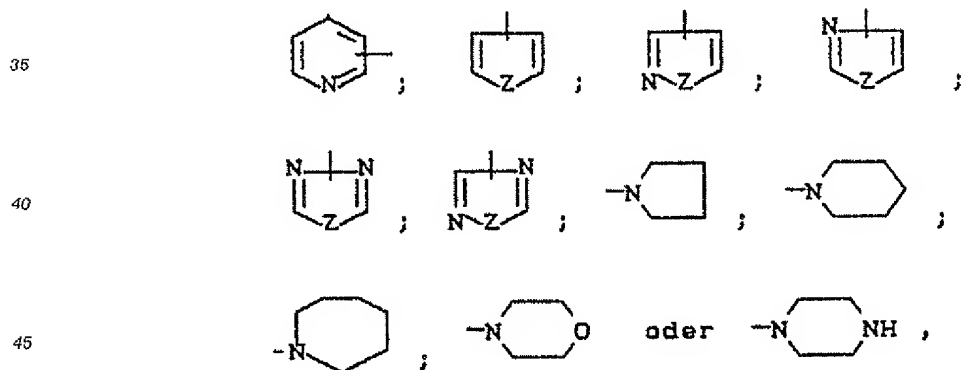
55

Die erfindungsgemäßen 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

$\text{R}^1$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, Allyl, Propargyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 9 gleichen oder

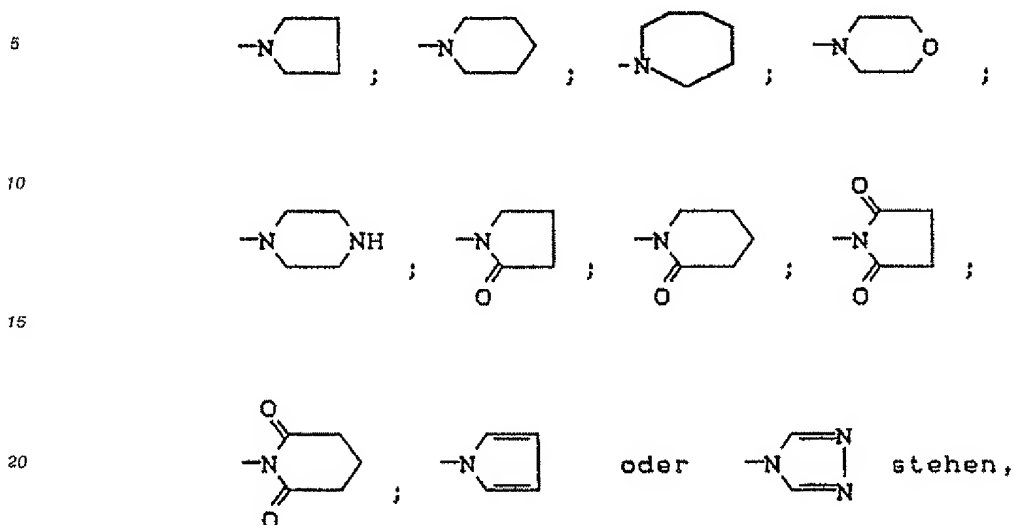


- verschiedenen Halogenatomen, für Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, für Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Cyclopentylmethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl, Phenylethyl oder Phenyl steht, wobei als Substituenten infrage kommen; Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio,
- R<sup>2</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, für Allyl, Propargyl, für Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenyl steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio und
- R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl, für Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, n- oder i-Hexenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, n- oder i-Pentinyl, n- oder i-Hexinyl, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Hydroxygruppen, Alkoxyalkyl, Alkoxyiminoalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbonylalkenyl, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- bzw. Alkenylteilen oder für jeweils gegebenenfalls ein-bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Cyclohexenyl, Cyclohexenylmethyl oder Cyclohexenylethyl stehen, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyano, Methandiyl, Ethandiyl, Butandiyl oder Butadiendiyl;
- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> außerdem unabhängig voneinander für im Heterocyclenteil gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Heterocyclymethyl, Heterocyclipropyl oder Heterocyclylethyl stehen, wobei als Heterocyclen jeweils infrage kommen:



- wobei Z jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht und wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio;
- R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> außerdem unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes, gegebenenfalls im Alkylteil geradkettiges oder verzweigtes Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, Phenylheptyl, Phenylcyanmethyl, Phenylcyanethyl, Phenylcyanpropyl, Benzoyl, Phenyl oder Naphthyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyclohexyl oder Phenoxy oder

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituierten Heterocyclus der Formel



25 wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Chlor oder Trifluormethyl, mit Ausnahme der oben durch Disclaimer ausgenommenen Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R<sup>1</sup> für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Cyclohexyl steht,

R<sup>2</sup> für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Cyclohexyl steht,

30 R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

R<sup>4</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl, n- oder i-Hexyl, n- oder i-Heptyl, n- oder i-Octyl, n- oder i-Nonyl, n- oder i-Decyl, n- oder i-Dodecyl, 1-Ethyl-propyl, 1,2-Dimethyl-propyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1-Methyl-1-ethyl-propyl, 1,1,3,3-Tetramethyl-butyl, 1,2,2-Trimethyl-propyl, für Al-

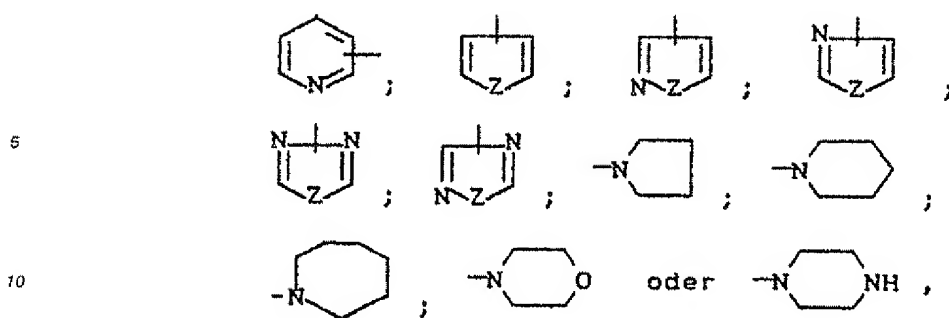
35 yl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, n- oder i-Hexenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, n- oder i-Pentinyl, n- oder i-Hexinyl, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Hydroxygruppen,

40 Alkoxyalkyl, Alkoximinoalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder Alkoxy-carbonylalkenyl, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- bzw. Alkenylteilen oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyano, Methandiyl, Ethandiyl, Butandiyl oder Butadiendiyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclo-

45 octyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Cyclohexenyl, Cyclohexenylmethyl oder Cyclohexenylethyl steht; R<sup>4</sup> weiterhin für im Heterocyclenteil gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Heterocyclenmethyl, Heterocyclenpropyl oder Heterocyclenylethyl steht, wobei als Heterocyclen jeweils infrage kommen:

50

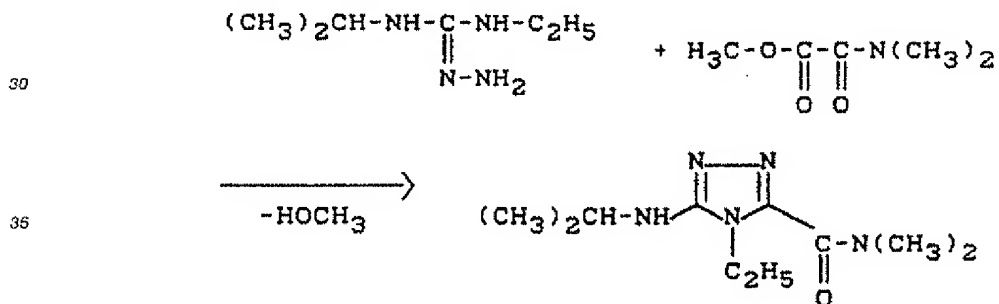
65



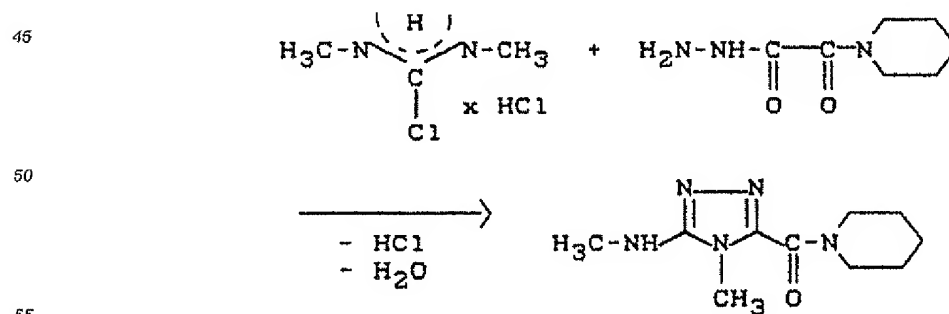
wobei Z jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15  $R^4$  weiterhin für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder l-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyclohexyl oder Phenoxy substituiertes, gegebenenfalls im Alkylteil geradkettiges oder verzweigtes Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, Phenylheptyl, Phenylcyanmethyl, Phenylcyanethyl, Phenylcyanpropyl, Benzoyl, Phenyl oder Naphthyl steht, und  $R^4$  außerdem zusammen mit  $R^3$  für Tetramethylen oder Pentamethylen stehen kann, mit Ausnahme der oben durch Disclaimer ausgenommenen Verbindungen.

25 Verwendet man beispielsweise 2-Amino-1-ethyl-3-isopropyl-guanidin und Oxalsäure-methylester-dimethylamid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

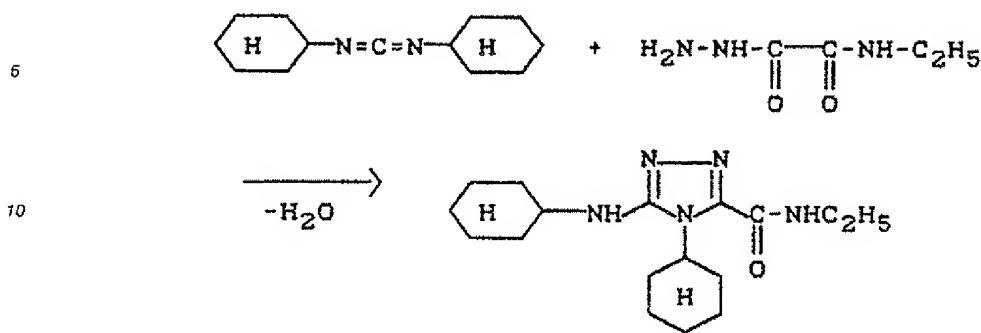


40 Verwendet man beispielsweise Chlor-dimethylformamidin-Hydrochlorid und Oxalsäure-hydrazid-piperidin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise Dicyclohexylcarbodilimid und Oxalsäure-hydrazid-ethylamid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende

Formelschema darstellen:



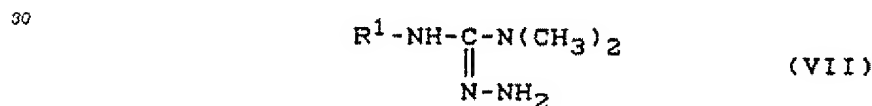
Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoguanidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

In Formel (II) haben  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1$  und  $R^2$  angegeben wurden.

Bevorzugte Säureaddukte der Verbindungen der Formel (II) sind deren Hydrochloride, Hydrobromide oder Hydroiodide.

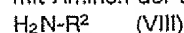
Die Ausgangsstoffe der Formel (II) und ihre Säureaddukte sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J.Org.Chem. 19 (1954), 1807-1814; Bull. Soc. Chim. France 1975, 1649-1653).

Man erhält die Verbindungen der Formel (II) beispielsweise auch, wenn man 2-Amino-1,1-dimethylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (VII)



35 in welcher  $R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

oder Tautomere zu den Verbindungen der Formel (VII) und/oder Säureaddukte (vorzugsweise Hydrochloride, Hydrobromide oder Hydroiodide) von Verbindungen der Formel (VII) oder von deren Tautomeren mit Aminen der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

$R^2$  die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Isopropanol, bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxalsäureesteramide sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

In Formel (III) haben  $R^3$  und  $R^4$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^3$  und  $R^4$  angegeben wurden und  $R^5$  steht vorzugsweise für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-OS 28 19 878).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Chlor-formamidin-Hydrochloride sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

In Formel (IV) haben  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1$  und  $R^2$  angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. (vgl. DE-OS 37 09 574, Chem. Ber. 97 (1964), 1232-1245) - vgl. auch die Herstellungsbeispiele.

5 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxalsäureamid-hydrazide sind durch die Formel (V) allgemein definiert.

In Formel (V) haben  $R^3$  und  $R^4$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^3$  und  $R^4$  angegeben wurden.

10 Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A 126 326).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Carbodiimide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert.

15 In Formel (VI) haben  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1$  und  $R^2$  angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannte organische Syntheschemikalien.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, 20 gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-t-butylat, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat oder 30 auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 30 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 °C und 80 °C.

35 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an Aminoguanidin der Formel (II) bzw. eines entsprechenden Säureadditionssalzes im allgemeinen 0.8 bis 1.5 Mol, vorzugsweise 0.8 bis 1.2 Mol an Oxalesteramid der Formel (III) und gegebenenfalls 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1 bis 2.5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein 40 üblichen Methoden (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel werden vorzugsweise polare organische Lösungsmittel und/oder Wasser eingesetzt. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und Butanol, Ether wie Ethylenglycol-dimethylether, Diethylenglycol-dimethylether, Tetrahydro- 45 furan und Dioxan, Etheralkohole wie Ethylenglycol-monomethylether und -monoethylether, Amide wie Formamid und Dimethylformamid, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, sowie Pyridin.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonat- und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-methylat, ferner aliphatische, 50 aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBU), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBO) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren 55 Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 120 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 Mol Chlor-formamidin-Hydrochlorid der Formel (IV) im allgemeinen zwischen 0,5 und 1,5 Mol, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 Mol, Oxalsäure-amidhydrazid der Formel (V) und zwischen 1 und 5 Moläquivalenten, vorzugsweise zwischen 2 und 3 Moläquivalenten, eines Säureakzeptors ein.

5 Die Reaktionskomponenten der Formel (II) und (III) werden im allgemeinen bei Raumtemperatur mit dem Verdünnungsmittel vermischt und nach Zugabe eines Säureakzeptors - gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur - bis zum Ende der Umsetzung gerührt.

Die Aufarbeitung kann nach üblichen Methoden durchgeführt werden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels 10 durchgeführt. Es können hierbei die gleichen Verdünnungsmittel verwendet werden, wie sie oben für die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) angegeben wurden.

Verfahren (c) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Es können hierbei die gleichen Reaktionshilfsmittel eingesetzt werden, wie sie oben für das erfindungsgemäße Verfahren (a) angegeben wurden.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 °C und 120 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

35 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

40 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

45 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

50 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen wie z.B. in Mals, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen die Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirkung, wie z.B. gegen den Apfelschorf (*Venturia inaequalis*).

55 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiernmittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metalphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4-(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage; ferner auch 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D); 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB); Chloressigsäure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid (ALACHLOR); 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (ATRAZIN); 3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON); 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL); 2-Chlor-4-ethylamino-6-(3-cyanopropylamino)-1,3,5-triazin (CYANAZIN); 4-Amino-6-tert-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (ETHIOZIN); 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL); N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET); 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-[(1H)-pyrazol-1-yl-methyl]-acetamid (METAZACHLOR); 2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracet anilid (METOLACHLOR); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); O-(6-Chlor-3-phenylpyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonat (PYRIDATE) und 3-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-(triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäuremethylester (THIAMETURON). Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen

appliziert werden.

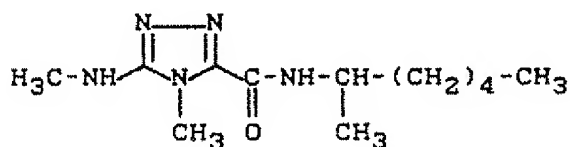
Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

#### Herstellungsbeispiele:

##### Beispiel 1

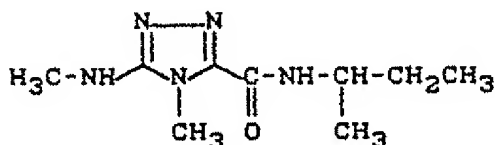


##### (Verfahren (a))

Eine Mischung aus 24,8 g (0,18 Mol) 2-Amino-1,3-dimethyl-guanidin-Hydrochlorid, 32,9 g (0,15 Mol) Oxalsäureethylester-sec-heptylamid, 16,2 g (0,3 Mol) Natriummethylat und 200 ml Methanol wird 3 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

Man erhält 24,8 g (65 % der Theorie) 5-Methylamino-4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-carbonsäure-sec-heptylamid vom Schmelzpunkt 101 °C-103 °C.

##### Beispiel 2



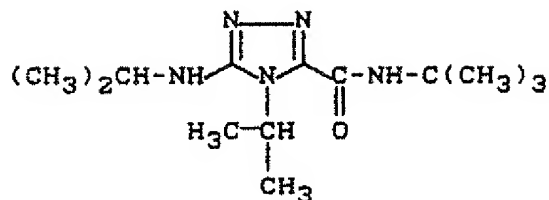
##### (Verfahren (b))

Eine Mischung aus 7,15 g (0,05 Mol) Chlor-N,N'-dimethylformamidin-Hydrochlorid, 7,9 g (0,05 Mol) Oxalsäurehydrazid-sec-butylamid, 5,4 g (0,1 Mol) Natriummethylat und 200 ml Butanol wird 60 Minuten bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand in 150 ml Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

Man erhält 4,4 g (40 % der Theorie) 5-Methylamino-4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-carbonsäure-sec-butylamid vom Schmelzpunkt 129 °C - 131 °C.



## Beispiel 3



## (Verfahren (c))

Eine Mischung aus 12,6 g (0,1 Mol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid, 15,9 g (0,1 Mol) Oxalsäure-hydrazid-tert-butylamid, 0,8 g Natriummethylat und 200 ml Butanol wird 3 Stunden bei Rückflußtemperatur geführt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Cyclohexan/Ethanol 1 : 1) gereinigt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 8,7 g (33 % der Theorie) 5-Isopropylamino-4-isopropyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-carbonsäure-tert-butylamid vom Schmelzpunkt 135-137° C.

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsge-  
mäßigen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

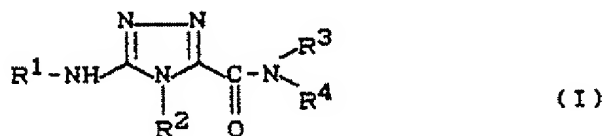


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

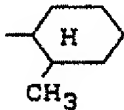


Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Schmelz- punkt (°C)
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	166-167
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	141-143
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	130-132
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	125-127
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	122-124
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		132-133
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> - 	146-148
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-    CH <sub>3</sub>	118-120

Tabelle 1: - Fortsetzung



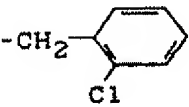
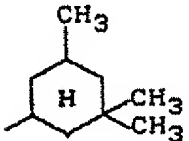
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Schmelz- punkt (°C)
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{F} \\   \\ \text{---C---} \\   \\ \text{CH}_2\text{F} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	159-160
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	221-223
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		160-161
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	79-81
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	116-118
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---C---CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	150-152
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		219-221
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		150-152
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	118-120
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		152

Tabelle 1: - Fortsetzung

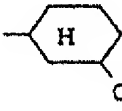
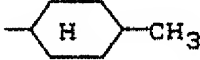
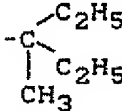
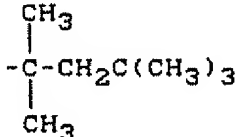
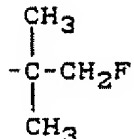
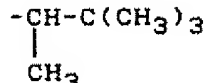
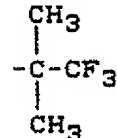
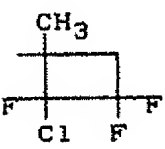
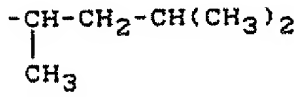
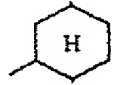
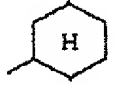
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Schmelz- punkt (°C)
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		137-139
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		132-134
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		115-117
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		97-99
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		124-126
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		90-92
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		191-193

Tabelle 1: - Fortsetzung

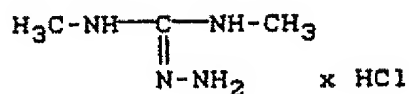
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Schmelz- punkt (°C)
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		109-111
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		114-116
31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	118-120
32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	245-247
33			H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		*)

\*)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, δ, ppm): 1,50-1,65; 2,80; 6,25.

Ausgangsstoffe der Formel (II):

Beispiel (II-1)



152,5 g (1,0 Mol) 2-Amino-1,1,3-trimethyl-guanidin-Hydrochlorid werden in 2,0 Liter Isopropanol auf Rückflußtemperatur erhitzt. Dabei werden innerhalb von 2 Stunden 155 g (5 Mol) Methylamin eingeleitet. Dann wird nach Abkühlen auf 15° C das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 98,2 (71 % der Theorie) 2-Amino-1,3-dimethyl-guanidin-Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 250° C.

5 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, δ, ppm): 2,7-2,8.

#### Ausgangsstoffe der Formel (IV)

10

#### Beispiel (IV-1)

15



20

In eine Mischung aus 88 g (1 Mol) N,N'-Dimethylharnstoff und 500 ml Chlorbenzol leitet man bei 80° C innerhalb 1,5 Stunden 110 g (1,1 Mol) Phosgen ein und rührt nach beendetem Einleiten weitere 45 Minuten bis zum Ende der Kohlendioxid-Entwicklung bei 80° C nach. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff abgekühlt und bei 20° C unter Stickstoff abgesaugt. Das nach dem Einengen des Filtrats erhaltene Festprodukt wird zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Tetrahydrofuran ausgefällt.

25

Man erhält 34 g (24 % der Theorie) N,N'-Dimethylchloroformamidin-Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 156° C-158° C.

#### Anwendungsbeispiele

30

#### Beispiel A

##### Pre-emergence-Test

35

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

40

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

45

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

50

Eine ausgezeichnete Wirksamkeit in der Bekämpfung von Unkräutern, insbesondere von dikotylen Unkräutern, bei guter Nutzpflanzenselektivität zeigen in diesem Test beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 2, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 17, 20, 22, 23 und 24.

#### Beispiel B

55

##### Post-emergence Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

5 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

10 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

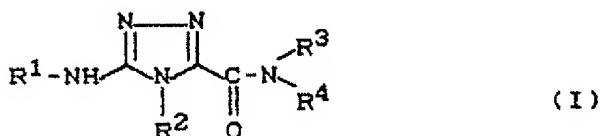
Eine ausgezeichnete herbizide Wirkung bei der Bekämpfung von Unkräutern, insbesondere von dikotylen Unkräutern, bei sehr guter Nutzpflanzenselektivität zeigen in diesem Test beispielsweise die 15 Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24 und 34.

## Ansprüche

20

1. 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der allgemeinen Formel (I)

25



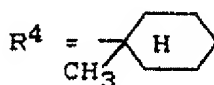
30 in welcher

R<sup>1</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl oder Halogenalkynyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 bzw. 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Heteroaryl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Heteroatomen, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/ oder Schwefel steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

R<sup>2</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Cycloalkylalkyl oder Cycloalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und

55 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffato-

- men, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 bzw. 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cyanalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen, Alkoxyalkyl, Alkoxyiminoalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbonylalkenyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl bzw. Alkenylteilen, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkenylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder jeweils zweifach verknüpftes Alkandiyl bzw. Alkendiyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen; außerdem  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für im Heterocyclylteil gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Heterocyclylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 1 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie 1 bis 3 Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/ oder Schwefel - im Heterocyclylteil stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und außerdem  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Aryl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanoyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenoxy und wobei als Alkylsubstituenten gegebenenfalls infrage kommen: Halogen oder Cyano, oder  $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten fünf- bis zehngliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/ oder Schwefel, enthalten kann, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen sowie 1 bis 2 Oxo- oder Thionogruppen, wobei die Verbindungen, in denen
1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = Cyclohexyl$ ;
  2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
  3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = 1-Phenylethyl$ ;
  4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
  5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$  und
  6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -(CH(CH_3)-CH = N-OCH_3)$
  7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



ausgenommen sind.

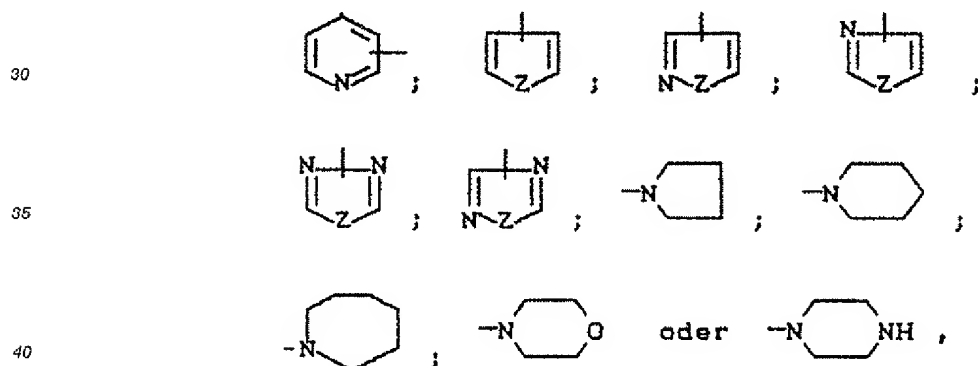
2. 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, bei welchen  $R^1$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, für Cyclopropyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Cyclopentylmethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl, Phenylethyl oder Phenyl steht, wobei als Substituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder



Trifluormethylthio,

R<sup>2</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, für Allyl, Propargyl, für Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für  
 5 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenyl steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio und

10 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl, für Allyl, n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, n- oder i-Hexenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, n- oder i-Pentinyl, n- oder i-Hexinyl, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl  
 15 oder Halogenalkinyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Halogenatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanaalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Hydroxygruppen, Alkoxyalkyl, Alkoxyiminoalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder Alkoxy-carbonylalkenyl, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- bzw. Alkenylteilen oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder verschieden  
 20 substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Cyclohexenyl, Cyclohexenylmethyl oder Cyclohexenylethyl stehen, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyano, Methandiy, Ethandiy, Butandiy oder Butadiendiy;  
 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> außerdem unabhängig voneinander für im Heterocyclylteil gegebenenfalls ein- bis dreifach,  
 25 gleich oder verschieden substituiertes Heterocyclylmethyl, Heterocyclylpropyl oder Heterocyclylethyl stehen, wobei als Heterocyclen jeweils infrage kommen:

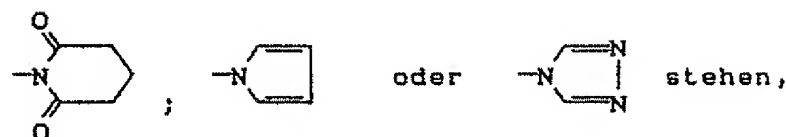
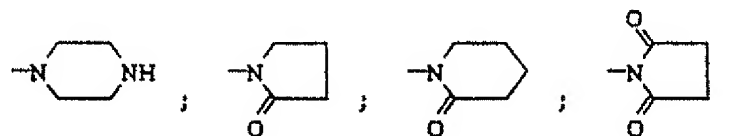
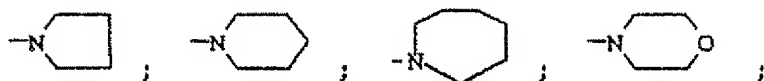


wobei Z jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht und wobei als Substituenten jeweils infrage kommen:

45 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio;

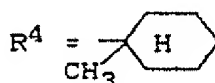
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> außerdem unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes, gegebenenfalls im Alkylteil geradkettiges oder verzweigtes Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, Phenylheptyl, Phenylcyanomethyl, Phenylcyanethyl, Phenylcyanpropyl, Benzoyl, Phenyl oder Naphthyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten jeweils infrage  
 50 kommen: Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyclohexyl oder Phenoxy oder

55 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituierten Heterocyclus der Formel



wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Chlor oder Trifluormethyl, wobei die Verbindungen, in denen

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = \text{Cyclohexyl}$ ;
2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = 1\text{-Phenylethyl}$ ;
4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -CH(CH_3)-CH=N-OCH_3$  und
7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



ausgenommen sind.

3. 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

$R^1$  für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Cyclohexyl steht,

$R^2$  für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Cyclohexyl steht,

$R^3$  für Wasserstoff oder Methyl steht,

$R^4$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl, n- oder i-Hexyl, n- oder i-

Heptyl, n- oder i-Octyl, n- oder i-Nonyl, n- oder i-Dodecyl, 1-Ethyl-propyl, 1,2-Dimethyl-

propyl, 1,3-Dimethyl-butyl, 1-Methyl-1-ethyl-propyl, 1,1,3,3-Trimethyl-butyl, 1,2,2-Trimethyl-propyl, für Allyl,

n- oder i-Butenyl, n- oder i-Pentenyl, n- oder i-Hexenyl, Propargyl, n- oder i-Butinyl, n- oder i-Pentinyl, n-

oder i-Hexinyl, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9

gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor, für jeweils geradkettiges oder

verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3

Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Cyanalkyl mit 1

bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Hydroxygruppen,

Alkoxyalkyl, Alkoxyiminoalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder Alkoxy-carbonylalkenyl, Alkylaminoalkyl oder

Dialkylaminoalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- bzw. Alkenylteilen oder für

jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-

oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyano, Methandiyl, Ethandiyl, Butandiyl oder Butadiendiyl substituiertes

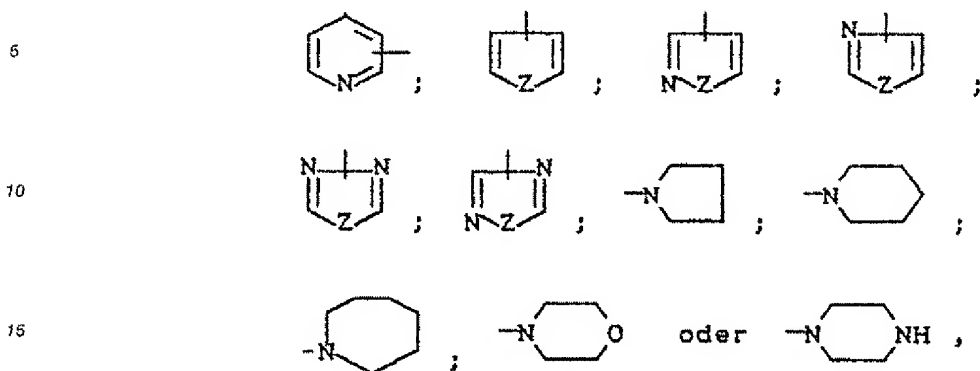
Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclo-

octyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Cyclohexenyl, Cyclohexenylmethyl oder Cyclohexenylethyl steht;

$R^4$  weiterhin für im Heterocyclenteil gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor,

Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy,

Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Heterocyclymethyl, Heterocyclylpropyl oder Heterocyclylethyl steht, wobei als Heterocyclen jeweils infrage kommen:

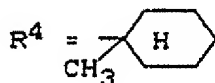


wobei Z jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20  $R^4$  weiterhin für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyclohexyl oder Phenoxy substituiertes, gegebenenfalls im Alkylteil geradkettiges oder verzweigtes Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, Phenylheptyl, Phenylcyanmethyl, Phenylcyanethyl, Phenylcyanpropyl, Benzoyl, Phenyl oder Naphthyl steht, und  $R^4$  außerdem zusammen mit  $R^3$  für Tetramethylen oder Pentamethylen stehen kann,

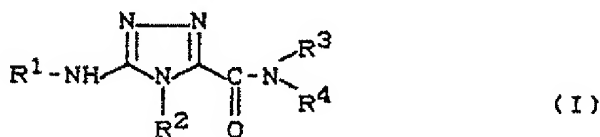
wobei die Verbindungen, in denen

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = Cyclohexyl$ ;
- 30 2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_2-C(CH_3)_3$ ;
3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = 1-Phenylethyl$ ;
4.  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C(CH_3)_3$ ;
6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = -CH(CH_3)-CH=N-OCH_3$  und
- 35 7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,



ausgenommen sind.

4. Verfahren zur Herstellung von 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I)



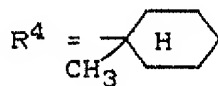
in welcher

$R^1$  für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl oder Halogenalkynyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 bzw. 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkylalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkett-

gen oder verzweigten Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Heteroaryl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Heteroatomen, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,  $R^2$  für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Cycloalkylalkyl oder Cycloalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkenyl oder Halogenalkyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 15 bzw. 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cyanalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen, Alkoxyalkyl, Alkoxyiminoalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder Alkoxy-carbonylalkenyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl- bzw. Alkenylteilen, Alkylaminoalkyl oder Dialkylaminoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl oder Cycloalkenylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylteil und gegebenenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder jeweils zweifach verknüpftes Alkandiyl bzw. Alkendiyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen; außerdem  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für im Heterocyclenteil gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Heterocyclalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 1 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie 1 bis 3 Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - im Heterocyclenteil stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und außerdem  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Aryl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl sulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanoyl oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenoxy und wobei als Alkylsubstituenten gegebenenfalls infrage kommen: Halogen oder Cyano, oder  $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten fünf- bis zehngliedrigen Heterocyclen stehen, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten kann, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen sowie jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen sowie 1 bis 2 Oxo- oder Thionogruppen, wobei die Verbindungen, in denen

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = Cyclohexyl$ ;

2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 3.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = 1\text{-Phenylethyl}$ ;  
 4.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 5.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 6.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{-(CH}(\text{CH}_3)\text{)-CH=N-OCH}_3$  und  
 7.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,

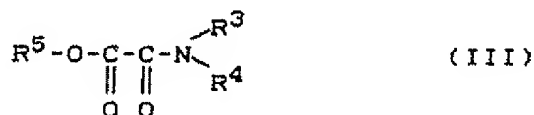


ausgenommen sind,  
 dadurch gekennzeichnet, daß man

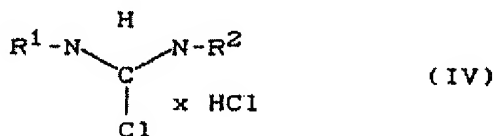
- (a) Aminoguanidine der allgemeinen Formel (II)



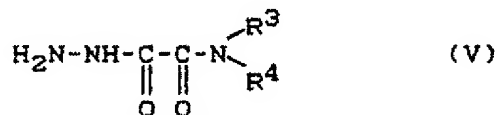
- in welcher  
 $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben,  
 und/oder Tautomere zu den Verbindungen der Formel (II) und/oder Säureaddukte von Verbindungen der  
 Formel (II) oder von deren Tautomeren  
 mit Oxalsäureesteramiden der allgemeinen Formel (III)



- in welcher  
 $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  
 $R^5$  für Alkyl steht,  
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reak-  
 tionshilfsmittels umgesetzt, oder daß man  
 (b) Chlor-formamidin-Hydrochloride der allgemeinen Formel (IV)



- in welcher  
 $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 mit Oxalsäure-amid-hydraziden der allgemeinen Formel (V)

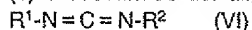


in welcher

$R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, oder daß man

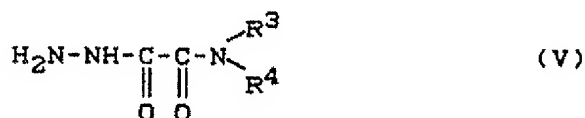
(c) Carbodiimide der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxalsäure-amid-hydraziden der allgemeinen Formel (V)



in welcher

$R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 4.

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 4 auf die Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verwendung von 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Amino-5-aminocarbonyl-1,2,4-triazol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90114303.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
X, P, D	EP - A1 - 0 332 991 (BAYER) * Ansprüche 1,6-8 *	1,5-7	C 07 D 249/14 C 07 D 401/06 C 07 D 405/06 C 07 D 409/06
A	EP - A1 - 0 048 555 (GLAXO) * Anspruch 1 *	1	C 07 D 413/06 C 07 D 417/06 A 01 N 43/653
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 11, 13. September 1976, Columbus, Ohio, USA VORONKOV, M.G. et al. "Basicity and protonation center of 5(3)-substituted- 3(5)-amino-1,2,4-triazole" page 487, Spalte 1, Zusammenfassung Nr. 77 387u & Dokl. Akad. Nauk SSSR 1976, 227(5), 1116-19	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 76, Nr. 11, 13. März 1972, Columbus, Ohio, USA NICHOLSON, S. et al. "Covalent hydrates as transient species in heterocyclic rearrangements. I. Ring fission of s-triazolo- pyrazines" Seite 381, Spalte 2, Zusammenfassung Nr. 58 494z & J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 1972, (1), 4-11	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 07 D 249/00 C 07 D 401/00 C 07 D 405/00 C 07 D 409/00 C 07 D 413/00 C 07 D 417/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-09-1990	Prüfer HAMMER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</p>			